

(19)



Europäisches Patentamt  
European Patent Office  
Office européen des brevets



(11) Veröffentlichungsnummer: **0 439 778 A2**

(12)

# EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: 90124496.2

(51) Int. Cl.<sup>5</sup>: **C08G 77/14**, C08G 77/38,  
C08G 77/10, C08L 83/06,  
C09D 183/06

(22) Anmeldetag: 18.12.90

(30) Priorität: 01.02.90 DE 4002879

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
07.08.91 Patentblatt 91/32

(84) Benannte Vertragsstaaten:  
AT BE CH DE ES FR GB IT LI NL SE

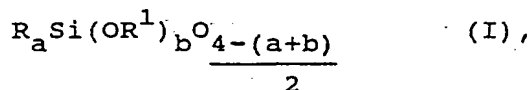
(71) Anmelder: WACKER-CHEMIE GMBH  
Prinzregentenstrasse 22  
W-8000 München 22(DE)

(72) Erfinder: Herzig, Christian, Dr. Dipl.-Chem.  
Schrockenbauer 1  
W-8221 Taching(DE)

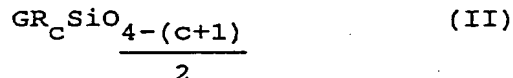
(54) Alkenylgruppen aufweisende Siloxanopolymere, deren Herstellung und Verwendung.

(57)

Beschrieben werden neue Alkenylgruppen aufweisende Siloxanopolymere enthaltend  
(a) Siloxaneinheiten der Formel

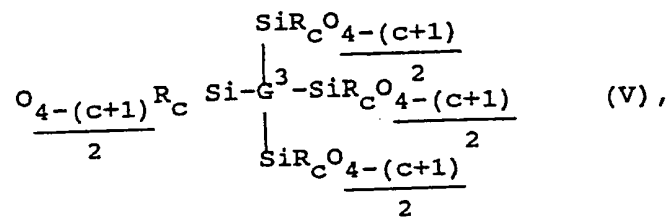
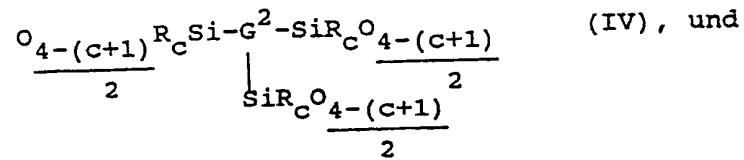
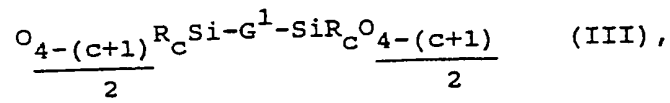


(b) je Molekül mindestens eine Siloxaneinheit der Formel und gegebenenfalls



(c) je Molekül mindestens eine Einheit ausgewählt aus der Gruppe von Einheiten der Formel

EP 0 439 778 A2



wobei R, R<sup>1</sup>, G, G<sup>1</sup>, G<sup>2</sup>, G<sup>3</sup>, a, b und c die im Anspruch 1 dafür angegebene Bedeutung haben.

## ALKENYLGRUPPEN AUFWEISENDE SILOXANECOPOLYMERE DEREN HERSTELLUNG UND VERWENDUNG

Die Erfindung betrifft Alkenylgruppen aufweisende Siloxancopolymere sowie ein Verfahren zu deren Herstellung. Weiterhin betrifft die Erfindung Zusammensetzungen, die Alkenylgruppen aufweisendes Siloxancopolymer, Si-gebundene Wasserstoffatome aufweisendes Organopolysiloxan und Katalysator enthalten, sowie die Verwendung der Zusammensetzungen zur Herstellung von klebrige Stoffe abweisenden Überzügen.

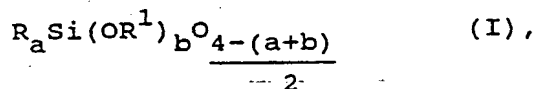
Es ist bekannt, Si-gebundene Vinylgruppen aufweisende Organopolysiloxane mit Si-gebundenen Wasserstoffatomen aufweisenden Organopolysiloxanen in Gegenwart von Katalysatoren umzusetzen. Derartige Organopolysiloxane mit Si-gebundenen Vinylgruppen sind jedoch nicht leicht zugänglich, da sie aus den nur schwierig herstellbaren Halogenvinylsilanen durch Hydrolyse hergestellt werden müssen.

Leichter zugänglich sind die in US-A 4 311 821 (ausgegeben 19. Januar 1982, C. Weitemeyer et al., Th. Goldschmidt AG) beschriebenen Organopolysiloxane mit Trimethylolethandiallylether-, Trimethylolpropandiallylether- oder Pentaerythrittriallylethergruppen. Die Verknüpfung des Trimethylolethandiallylethers, des Trimethylolpropandiallylethers oder Pentaerythrittriallylethers wird durch Reaktion der Hydroxylgruppe mit einer Si-gebundenen Halogen- oder Si-gebundenen Alkoxygruppe eines Organopolysiloxans erreicht. Nachteilig ist, daß die so erhaltene SiOC-Verknüpfung relativ hydrolyseinstabil ist im Vergleich zu einer SiC-Verknüpfung.

In US-A 4 208 319 (ausgegeben 18. Juni 1980, P. August et al., Wacker-Chemie GmbH) ist die Umsetzung von vier aliphatische Doppelbindungen enthaltende organische Verbindung, wie z. B. Tetraallyloxyethan, mit einem Silan mit Si-gebundenem Wasserstoff in Gegenwart von die Anlagerung von Si-gebundenem Wasserstoffatom an aliphatische Doppelbindung förderndem Katalysator beschrieben. Bei dieser Umsetzung werden praktisch 100 % d. Th. betragende Ausbeuten an 3 aliphatische Doppelbindungen enthaltendem Organosilan erhalten. Die so erhaltenen Organosilane werden als Verstärkungsadditive in durch Schwefel oder Radikale vernetzbare Massen auf Grundlage von organischen Polymeren und Füllstoffen verwendet.

Es bestand die Aufgabe, Alkenylgruppen aufweisende Siloxancopolymere bereitzustellen, die in einem einfachen Verfahren herstellbar sind, wobei das Verfahren es erlaubt, an einem Si-atom mehr als eine Alkenylgruppe einzuführen, die hydrolysestabil sind und die mit Si-gebundenen Wasserstoffatomen aufweisenden Organopolysiloxanen in Gegenwart von die Anlagerung von Si-gebundenem Wasserstoff an aliphatische Doppelbindung förderndem Katalysator rasch vernetzen. Die Aufgabe wird durch die Erfindung gelöst.

Gegenstand der Erfindung sind Alkenylgruppen aufweisende Siloxancopolymere enthaltend  
(a) Siloxaneinheiten der Formel



wobei R gleiche oder verschiedene, gegebenenfalls halogenierte Kohlenwasserstoffreste mit 1 bis 18 Kohlenstoffatom(en) je Rest,

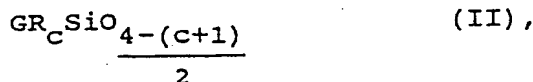
R<sup>1</sup> gleiche oder verschiedene Alkylreste mit 1 bis 4 Kohlenstoffatom(en) je Rest, die durch ein Ethersauerstoffatom substituiert sein können, bedeutet,

a 0, 1, 2 oder 3,

b 0, 1, 2 oder 3

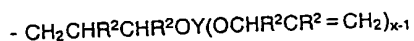
und die Summe a + b nicht größer als 3 ist,

(b) je Molekül mindestens eine Siloxaneinheit der Formel



wobei R die oben dafür angegebene Bedeutung hat,

c 0, 1 oder 2 ist,  
G einen Rest der Formel



5

bedeutet,  
wobei  $R^2$  gleich oder verschieden ist, ein Wasserstoffatom oder einen Methylrest bedeutet,  
Y einen dreiwertigen, vierwertigen, fünfwertigen oder sechswertigen Kohlenwasserstoffrest mit 2 bis 20  
Kohlenstoffatomen je Rest bedeutet,  
der durch Gruppen der Formel

10

- OH
- $OR^3$  (wobei  $R^3$  einen Alkylrest mit 1 bis 6 Kohlenstoffatom(en) je Rest bedeutet)
- $OSiR^4$  (wobei  $R^4$  einen Methyl-, Ethyl-, Isopropyl-, tert.-Butyl- oder Phenylrest bedeutet)

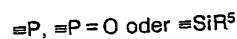
15



20

(wobei  $R^3$  die oben dafür angegebene Bedeutung hat) oder  
- X (wobei X ein Halogenatom bedeutet)  
substituiert sein kann  
oder durch mindestens ein Sauerstoffatom, Schwefelatom oder eine Carbonylgruppe unterbrochen sein  
kann,  
oder einen dreiwertigen Rest der Formel

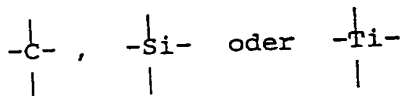
25



30

bedeutet, wobei  $R^5$  einen einwertigen Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 8 Kohlenstoffatom(en) je Rest  
bedeutet,  
oder ein vierwertiges Element, wie

35



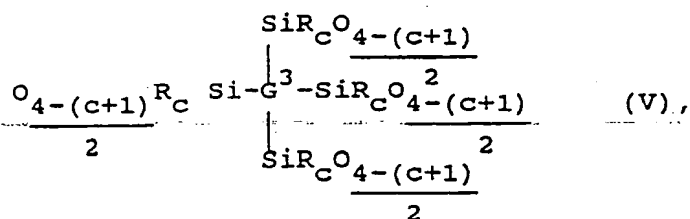
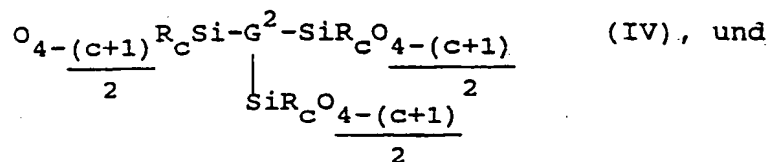
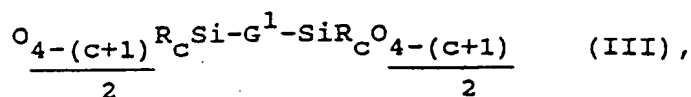
40

bedeutet und  
x 3, 4, 5 oder 6 ist,  
und gegebenenfalls  
(c) je Molekül mindestens eine Einheit ausgewählt aus der Gruppe von Einheiten der Formel

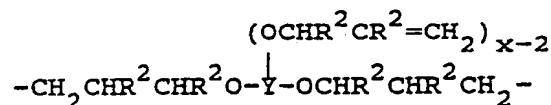
45

50

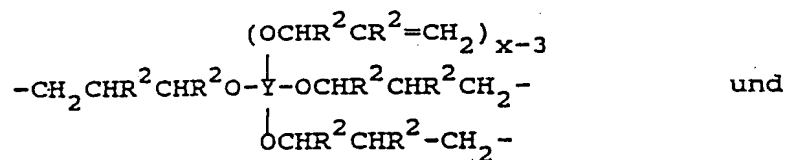
55



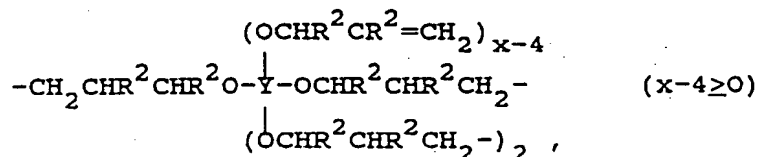
wobei R und c die oben dafür angegebene Bedeutung haben,  
G<sup>1</sup> einen Rest der Formel



G<sup>2</sup> einen Rest der Formel



G<sup>3</sup> einen Rest der Formel



wobei R<sup>2</sup>, Y und x die oben dafür angegebene Bedeutung haben, bedeutet.

Vorzugsweise enthalten die Alkenylgruppen aufweisenden Siloxanopolymere Siloxaneinheiten der Formel (I), je Molekül mindestens eine Siloxaneinheit der Formel (II) und je Molekül mindestens eine Einheit

ausgewählt aus der Gruppe der Einheiten der Formel (III), (IV) und (V).

Gegenstand der Erfindung ist weiterhin ein Verfahren zur Herstellung der Alkenylgruppen aufweisenden Siloxanopolymere, dadurch gekennzeichnet, daß

mehr als zwei aliphatische Doppelbindungen aufweisende organische Verbindung (1) der allgemeinen

5 Formel



wobei  $R^2$ , Y und x die oben dafür angegebene Bedeutung haben,

10 mit Organopolysiloxan (2) mit mindestens einem Si-gebundenen Wasserstoffatom je Molekül in Gegenwart von die Anlagerung von Si-gebundenem Wasserstoff an aliphatische Doppelbindung förderndem Katalysator (3) umgesetzt wird, wobei das eingesetzte Verhältnis von aliphatische Doppelbindung in organischer Verbindung (1) zu Si-gebundenem Wasserstoff im Organopolysiloxan (2) ein solches ist, daß Alkenylgruppen aufweisende Siloxanopolymere mit durchschnittlich mehr als zwei Alkenylgruppen der Formel

15



wobei  $R^2$  die oben dafür angegebene Bedeutung hat, erhalten werden.

Vorzugsweise ist x 3 oder 4 und Y ein dreiwertiger oder vierwertiger Rest.

20 Die erfindungsgemäßen, Alkenylgruppen aufweisenden Organopolysiloxane besitzen vorzugsweise eine Viskosität von 5 bis  $5 \cdot 10^5$  mPa.s bei 25 °C, bevorzugt 50 bis 50000 mPa.s bei 25 °C.

Beispiele für Reste R sind Alkylreste, wie der Methyl-, Ethyl-, n-Propyl-, iso-Propyl-, 1-n-Butyl-, 2-n-Butyl-, iso-Butyl-, tert.-Butyl-, n-Pentyl-, iso-Pentyl-, neo-Pentyl, tert.-Pentylrest, Hexylreste, wie der n-Hexylrest, Heptylreste, wie der n-Heptylrest, Octylreste, wie der n-Octylrest und iso-Octylreste, wie der 25 2,2,4-Trimethylpentylrest, Nonylreste, wie der n-Nonylrest, Decylreste, wie der n-Decylrest, Dodecylreste, wie der n-Dodecylrest, Octadecylreste, wie der n-Octadecylrest; Cycloalkylreste, wie Cyclopentyl-, Cyclohexyl-, Cycloheptylreste und Methylcyclohexylreste; Arylreste, wie der Phenyl-, Naphthyl-, Anthryl- und Phenanthrylrest; Alkarylreste, wie o-, m-, p-Tolylreste, Xylreste und Ethylphenylreste; und Aralkylreste, wie der Benzylrest, der  $\alpha$ - und der  $\beta$ -Phenylethylrest. Bevorzugt ist der Methylrest.

30 Beispiele für halogenierte Reste R sind Halogenalkylreste, wie der 3,3,3-Trifluor-n-propylrest, der 2,2,2,2',2'',2'''-Hexafluorisopropylrest, der Heptafluorisopropylrest, und Halogenarylreste, wie der o-, m-, und p-Chlorphenylrest.

Beispiele für Alkylreste  $R^1$  sind der Methyl-, Ethyl-, n-Propyl-, iso-Propyl-, 1-n-Butyl-, 2-n-Butyl-, iso-Butyl-, und tert.-Butylrest. Bevorzugt sind der Methyl- und Ethylrest. Beispiele für Alkylreste  $R^1$ , die durch 35 ein Ethersauerstoffatom substituiert sind, sind der Methoxyethylen- und Ethoxyethylenrest.

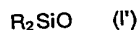
Bevorzugt ist der Rest  $R^2$  ein Wasserstoffatom.

Beispiele für Alkylreste  $R^3$  sind der Methyl-, Ethyl-, n-Propyl-, iso-Propyl-, 1-n-Butyl-, 2-n-Butyl-, iso-Butyl-, tert.-Butyl-, n-Pentyl-, iso-Pentyl-, neo-Pentyl, tert.-Pentylrest und Hexylreste, wie der n-Hexylrest.

40 Beispiele für Reste  $R^5$  sind Alkylreste, wie der Methyl-, Ethyl-, n-Propyl-, iso-Propyl-, 1-n-Butyl-, 2-n-Butyl-, iso-Butyl-, tert.-Butyl-, n-Pentyl-, iso-Pentyl-, neo-Pentyl, tert.-Pentylrest, Hexylreste, wie der n-Hexylrest, Heptylreste, wie der n-Heptylrest, Octylreste, wie der n-Octylrest und iso-Octylreste, wie der 2,2,4-Trimethylpentylrest, Alkenylreste, wie der Vinyl- und der Allylrest; Cycloalkylreste, wie Cyclopentyl-, Cyclohexyl-, Cycloheptylreste und Methylcyclohexylreste; Arylreste, wie der Phenylrest; Alkarylreste, wie o-, m-, p-Tolylreste, Xylreste und Ethylphenylreste; und Aralkylreste, wie der Benzylrest, der  $\alpha$ - und der  $\beta$ - 45 Phenylethylrest.

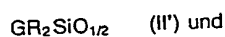
Bevorzugt als Alkenylgruppen aufweisende Siloxanopolymere sind solche, die

(a) Siloxaneinheiten der Formel



50

(b) je Molekül mindestens zwei Siloxaneinheiten der Formel



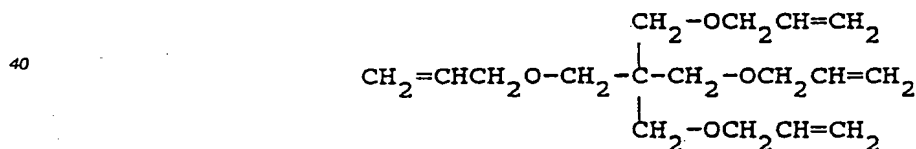
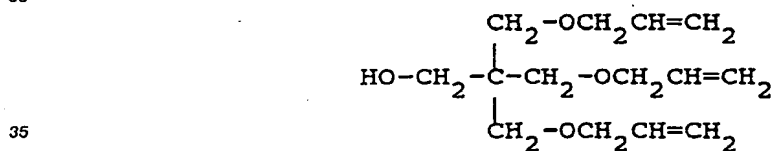
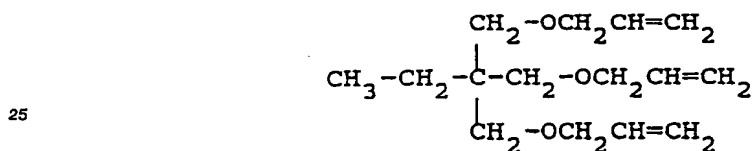
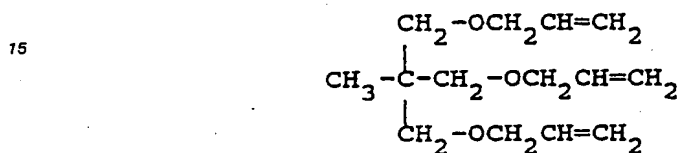
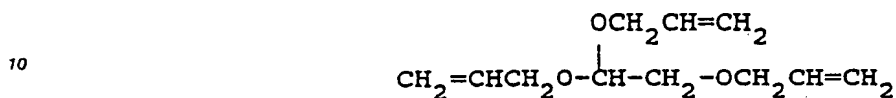
55

(c) je Molekül mindestens eine Einheit der Formel



wobei R, G und G' die oben dafür angegebene Bedeutung haben, enthalten.

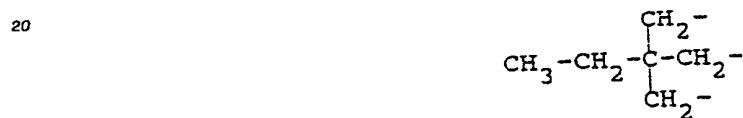
Beispiele für mehr als zwei aliphatische Doppelbindungen aufweisende organische Verbindung (1), die bei dem erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzt wird, sind solche der Formel



- $(CH_2=CHCH_2O)_2CHCH(OCH_2CH=CH_2)_2$   
 $(CH_2=CHCH_2O)_2CHCH_2CH(OCH_2CH=CH_2)_2$   
 $CH_3C(OCH_2CH=CH_2)_3$   
 $C(OCH_2CH=CH_2)_4$   
 $(CH_2=CHCH_2O)CH_2[CH(OCH_2CH=CH_2)]_3CH_2(OCH_2CH=CH_2)$   
 $(CH_2=CHCH_2O)CH_2[CH(OCH_2CH=CH_2)]_4CH_2(OCH_2CH=CH_2)$   
 $Si(OCH_2CH=CH_2)_4$   
 $Si[OCH(CH_3)CH=CH_2]_4$   
 $P(OCH_2CH=CH_2)_3$   
 $O=P(OCH_2CH=CH_2)_3$  und  
 $(R^6O-CH_2-)_4C(-CH_2-OCH_2CH=CH_2)_k$   
 $(R^6 \text{ bedeutet Wasserstoff oder einen Rest der Formel})$

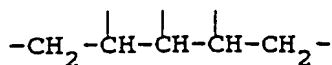


- 5 und k ist durchschnittlich 2,5 bis 3,5, bevorzugt 2,9.),  
wobei die letztgenannte Verbindung und Tetraallyloxyethan bevorzugte Beispiele sind.  
Beispiele für den Rest Y sind daher solche der Formel

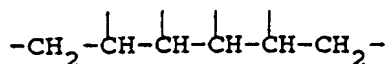


55





5



10



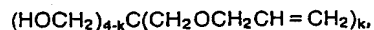
15



$\equiv\text{P}$  und  $\equiv\text{P}=\text{O}$ .

20 Verfahren zur Herstellung von organischer Verbindung (1) sind in EP-B 46 731 (veröffentlicht 3. Oktober 1984, F. Lohse et al., Ciba-Geigy AG) beschrieben.

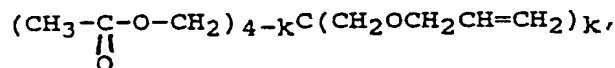
Die Verbindung der Formel



25

wobei k 2,9 ist, ist beispielsweise bei der Fa. Shell AG käuflich erwerblich und wird als Pentaerythrittriallylether vertrieben. Die Verbindung der Formel

30



35 wobei k durchschnittlich 2,5 bis 3,5, bevorzugt 2,9 ist, wird durch Umsetzung der vorstehend genannten Verbindung mit Acetanhydrid oder Isopropenylacetat gewonnen.

Vorzugsweise werden als Organopolysiloxane (2) mit mindestens einem Si-gebundenen Wasserstoffatom solche der allgemeinen Formel

40



45

wobei R die oben dafür angegebene Bedeutung hat,

e 0 oder 1, durchschnittlich 0,005 bis 1,0,

f 0, 1, 2 oder 3, durchschnittlich 1,0 bis 2,0 und

die Summe e + f nicht größer als 3 ist,

50 bei dem erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzt.

Bevorzugt werden als Organopolysiloxane (2) mit mindestens einem Si-gebundenen Wasserstoffatom solche der allgemeinen Formel



55

wobei R die oben dafür angegebene Bedeutung hat,

d 0 oder 1,

o 0 oder eine ganze Zahl von 1 bis 1000 und

p 0 oder eine ganze Zahl von 1 bis 6 bedeutet,  
bei dem erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzt.

Besonders bevorzugt enthalten die bei dem erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzten Organopolysiloxane (2) 2 bis 6 Si-gebundene Wasserstoffatome je Molekül.

5 Die Organopolysiloxane (2) mit mindestens einem Si-gebundenen Wasserstoffatom je Molekül besitzen vorzugsweise eine Viskosität von 0,5 bis 20 000 mPa\*s bei 25 °C, bevorzugt 5 bis 1000 mPa\*s bei 25 °C.

Bevorzugte Beispiele für Organopolysiloxane der Formel (VII) sind Mischpolymerisate aus Dimethylhydrogensiloxan- und Dimethylsiloxaneinheiten, Mischpolymerisate aus Dimethylhydrogensiloxan-, Dimethylsiloxan- und Methylhydrogensiloxaneinheiten, Mischpolymerisate aus Trimethylsiloxan- und Methylhydrogensiloxaneinheiten und Mischpolymerisate aus Trimethylsiloxan-, Dimethylsiloxan- und Methylhydrogensiloxaneinheiten.

Verfahren zum Herstellen von Organopolysiloxanen mit mindestens einem Si-gebundenen Wasserstoffatom je Molekül, auch von solchen der bevorzugten Art, sind allgemein bekannt.

15 Organische Verbindung (1) wird bei dem erfindungsgemäßen Verfahren in solchen Mengen eingesetzt, daß aliphatische Doppelbindung in organischer Verbindung (1) zu Si-gebundenem Wasserstoff in Organopolysiloxan (2) im Verhältnis von vorzugsweise 1,5 : 1 bis 20 : 1, bevorzugt 2 : 1 bis 10 : 1, vorliegt.

Organische Verbindung (1) kann mit Organopolysiloxan (2) in Abhängigkeit ihrer Funktionalität und ihres Molekulargewichtes annähernd beliebig in sehr weiten Grenzen kombiniert werden. Ein Verhältnis C=C : SiH von größer als 20 : 1 führt aber ausschließlich zur Monohydrosilylierung der organischen Verbindung

20 (1), was nicht bevorzugt ist.

Die Umsetzung von organischer Verbindung (1), wie Tetraallyloxyethan, mit Organopolysiloxan (2), wie  $\alpha,\omega$ -Dihydrogendimethylpolysiloxan, in Gegenwart von Katalysator (3) läuft nach folgendem Reaktionsschema ab:

25

30

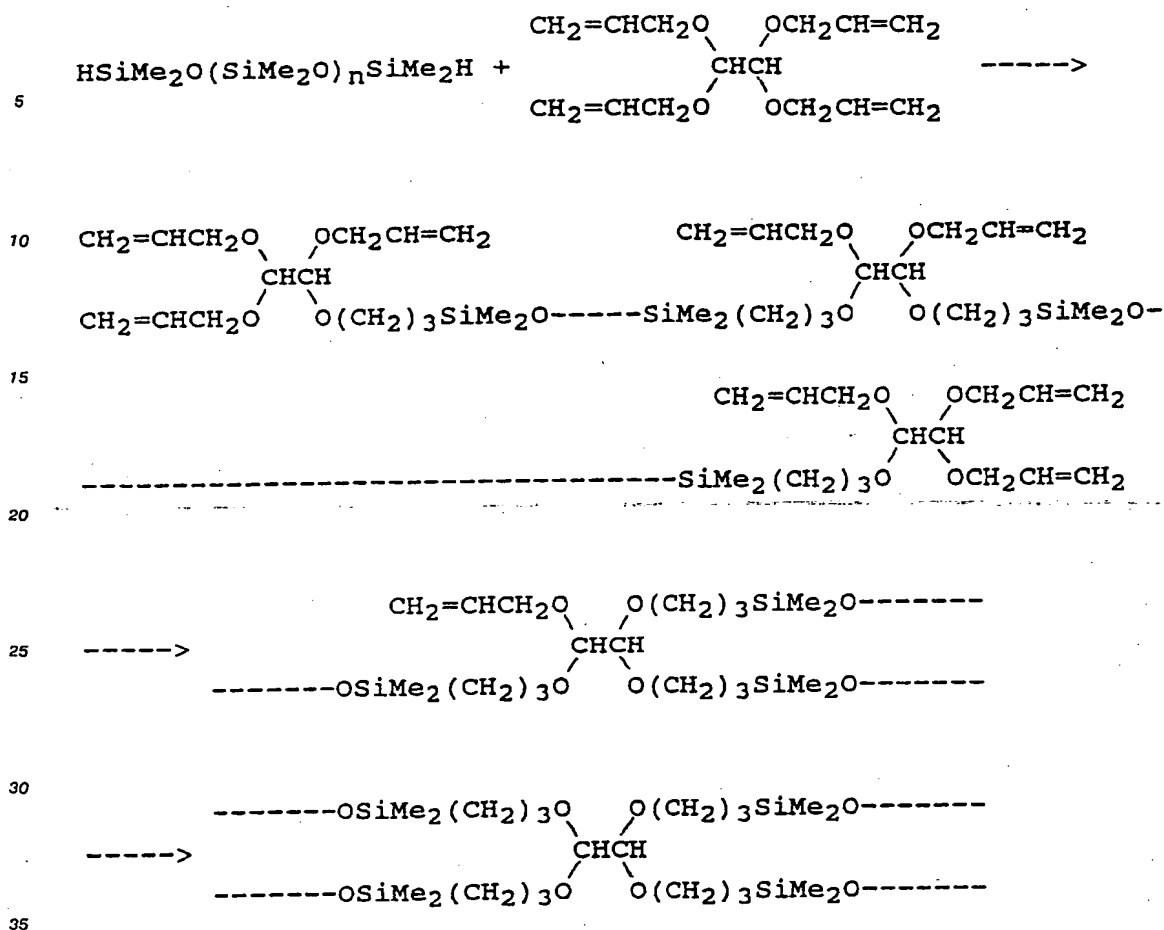
35

40

45

50

55



Der Reaktionsablauf und damit das erhaltene Endprodukt hängt entscheidend von dem eingesetzten Verhältnis von C=C-Doppelbindung in organischer Verbindung (1) zu Si-gebundenem Wasserstoff in Organopolysiloxan (2) ab. Es werden je nach eingesetztem Verhältnis C=C : SiH - wobei das Verhältnis C=C : SiH immer größer als 1 sein muß - Siloxanocopolymere erhalten, die am Kettenende und entlang der Kette freie Alkenylgruppen der Formel



aufweisen, wobei es zu Verzweigungen entlang der Kette kommen kann durch Weiterreaktion der freien Alkenylgruppen entlang der Kette mit den Si-gebundenen Wasserstoffatomen des Organopolysiloxans (2).

Als die Anlagerung von Si-gebundenem Wasserstoff an aliphatische Mehrfachbindung fördernde Katalysatoren (3) können auch bei dem erfindungsgemäßen Verfahren die gleichen Katalysatoren eingesetzt werden, die auch bisher zur Förderung der Anlagerung von Si-gebundenen Wasserstoff an aliphatische Doppelbindung eingesetzt werden konnten. Bei den Katalysatoren (3) handelt es sich vorzugsweise um ein Metall aus der Gruppe der Platinmetalle oder um eine Verbindung oder einen Komplex aus der Gruppe der Platinmetalle. Beispiele für solche Katalysatoren sind metallisches und feinverteilter Platin, das sich auf Trägern, wie Siliciumdioxid, Aluminiumoxyd oder Aktivkohle befinden kann, Verbindungen oder Komplexe von Platin, wie Platinhalogenide, z.B.  $\text{PtCl}_4$ ,  $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}_2\text{PtCl}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , Platin-Olefin-Komplexe, Platin-Alkohol-Komplexe, Platin-Alkoholat-Komplexe, Platin-Ether-Komplexe, Platin-Aldehyd-Komplexe, Platin-Keton-Komplexe, einschließlich Umsetzungsprodukten aus  $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  und Cyclohexanon, Platin-Vinylsiloxan-Komplexe, wie Platin-1,3-Divinyl-1,1,3,3-tetramethyldisiloxan-Komplexe mit oder ohne Gehalt an nachweisbarem anorganisch gebundenem Halogen, Bis(gamma-picolin)-platindichlorid, Trimethylendipyridinplat-

indichlorid, Dicyclopentadienplatindichlorid, Dimethylsulfoxydethylenplatin-(II)-dichlorid sowie Umsetzungsprodukte von Platintetrachlorid mit Olefin und primärem Amin oder sekundärem Amin oder primärem und sekundärem Amin gemäß US-A 4 292 434, wie das Umsetzungsprodukt aus in 1-Octen gelöstem Platintetrachlorid mit sec.-Butylamin, oder Ammonium-Platinkomplexe gemäß EP-B 110 370.

5 Der Katalysator (3) wird vorzugsweise in Mengen von 0,5 bis 1000 Gew.-ppm (Gewichtsteilen je Million Gewichtsteilen), bevorzugt in Mengen von 2 bis 50 Gew.-ppm, jeweils berechnet als elementares Platin und bezogen auf das Gesamtgewicht von organische Verbindung (1) und Organopolysiloxan (2).

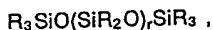
Das erfindungsgemäße Verfahren wird vorzugsweise beim Druck der umgebenden Atmosphäre, also etwa bei 1020 hPa (abs.), durchgeführt, es kann aber auch bei höheren oder niedrigeren Drücken durchgeführt werden. Ferner wird das erfindungsgemäße Verfahren vorzugsweise bei einer Temperatur von 10 50 °C bis 150 °C, bevorzugt 80 °C bis 130 °C durchgeführt.

Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren können inerte, organische Lösungsmittel mitverwendet werden, obwohl die Mitverwendung von inerten, organischen Lösungsmittel nicht bevorzugt ist. Beispiele für inerte, organische Lösungsmittel sind Toluol, Xylol, Octanisomere, Butylacetat, 1,2-Dimethoxyethan, Tetrahydrofu-  
15 ran und Cyclohexan.

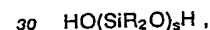
Von den nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Alkenylgruppen aufweisenden Siloxan-  
copolymere wird vorzugsweise überschüssige organische Verbindung (1) sowie gegebenenfalls mitverwen-  
detes inertes organisches Lösungsmittel destillativ entfernt.

Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Alkenylgruppen aufweisenden Siloxancopoly-  
20 mere werden gegebenenfalls mit Organopolysiloxan (4) äquilibriert.

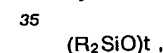
Als Organopolysiloxane (4) werden vorzugsweise solche ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus linearen, endständige Triorganosiloxygruppen aufweisenden Organopolysiloxanen der Formel



25 wobei R die oben dafür angegebene Bedeutung hat und  
r 0 oder eine ganze Zahl im Wert von 1 bis 1500 ist,  
linearen, endständige Hydroxylgruppen aufweisenden Organopolysiloxanen der Formel



wobei R die oben dafür angegebene Bedeutung hat und  
s eine ganze Zahl im Wert von 1 bis 1500 ist,  
cyclischen Organopolysiloxanen der Formel



wobei R die oben dafür angegebene Bedeutung hat und  
t eine ganze Zahl von 3 bis 12 ist,  
40 und Mischpolymerisaten aus Einheiten der Formel



wobei R die oben dafür angegebene Bedeutung hat, eingesetzt.

45 Das Mengenverhältnis des bei der gegebenenfalls durchgeführten Äquilibrierung eingesetzten Organo-  
polysiloxans (4) und Alkenylgruppen aufweisenden Siloxancopolymeren wird lediglich durch den gewünsch-  
ten Anteil der Alkenylgruppen in den bei der gegebenenfalls durchgeführten Äquilibrierung erzeugten  
Siloxancopolymeren und durch die gewünschte mittlere Kettenlänge bestimmt.

Bei dem gegebenenfalls durchgeführten Äquilibrieren werden vorzugsweise basische Katalysatoren,  
50 welche die Äquilibrierung fördern, eingesetzt. Beispiele für solche Katalysatoren sind Alkalihydroxide, wie  
Natriumhydroxid und Kaliumhydroxid, Trimethylbenzylammoniumhydroxid und Tetramethylammoniumh-  
ydroxid. Bevorzugt sind Alkalihydroxide. Alkalihydroxide werden vorzugsweise in Mengen von 50 bis 10 000  
Gew.-ppm (= Teile je Million), insbesondere 500 bis 2000 Gew.-ppm, jeweils bezogen auf das Gesamtge-  
wicht von eingesetztem Alkenylgruppen aufweisendem Siloxancopolymer und eingesetztem Organopolysilo-  
55 xan (4), verwendet. Die Verwendung saurer Äquilibrierungskatalysatoren ist zwar möglich, jedoch nicht  
bevorzugt.

Die gegebenenfalls durchgeführte Äquilibrierung wird vorzugsweise bei 100 °C bis 150 °C und beim  
Druck der umgebenden Atmosphäre, also etwa bei 1020 hPa (abs.) durchgeführt. Falls erwünscht, können

aber auch höhere oder niedrigere Drücke angewendet werden. Das Äquilibrieren wird vorzugsweise in 5 bis 20 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht von jeweils eingesetztem Alkenylgruppen aufweisendem Siloxancopolymer und eingesetztem Organopolysiloxan (4), in mit Wasser nichtmischbarem Lösungsmittel, wie Toluol, durchgeführt. Vor dem Aufarbeiten des bei dem Äquilibrieren erhaltenen Gemisches kann der Katalysator unwirksam gemacht werden.

Das erfindungsgemäße Verfahren kann absatzweise, halbkontinuierlich oder vollkontinuierlich durchgeführt werden.

Die erfindungsgemäßen, Alkenylgruppen aufweisenden Siloxancopolymere können wie die Si-gebundene Vinylgruppen aufweisenden Organopolysiloxane mit Si-gebundenem Wasserstoff aufweisenden Organopolysiloxanen in Gegenwart von Hydrosilylierungskatalysatoren vernetzt werden. Weiterhin können die erfindungsgemäßen, Alkenylgruppen aufweisenden Siloxancopolymere auch mit Mercaptogruppen aufweisenden organischen Polymeren vernetzt werden.

Die erfindungsgemäßen Alkenylgruppen aufweisenden Siloxancopolymere werden in Zusammensetzungen, die

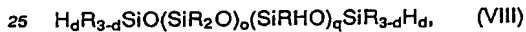
(A) Alkenylgruppen aufweisendes Siloxancopolymer vorzugsweise enthaltend Einheiten der Formel (I), (II) und gegebenenfalls mindestens eine der Einheiten der Formel (III), (IV) oder (V), bevorzugt enthaltend Einheiten der Formel (I'), (II') und (III'),

(B) Si-gebundene Wasserstoffatome aufweisendes Organopolysiloxan und

(C) die Anlagerung von Si-gebundenem Wasserstoff an aliphatische Doppelbindung förderndem Katalysator

enthalten, verwendet.

Als Komponente (B) werden vorzugsweise Organopolysiloxane der Formel (VI), bevorzugt solche der Formel



wobei R die oben dafür angegebene Bedeutung hat,

d 0 oder 1

o 0 oder eine ganze Zahl von 1 bis 1000 und

q 0 oder eine ganze Zahl von 1 bis 50, vorzugsweise 5 bis 50, bedeutet, verwendet.

Als Komponente (C) werden vorzugsweise die oben genannten Katalysatoren (3) verwendet.

Weiterhin können die Zusammensetzungen weitere Zusätze, wie (D) die Anlagerung von Si-gebundenem Wasserstoff an aliphatische Doppelbindung bei Raumtemperatur verzögernde Mittel, enthalten. Solche Inhibitoren sind z. B. in US-A 3 933 880 beschrieben. Beispiele hierfür sind acetylenisch ungesättigte Alkohole, wie 3-Methyl-1-butin-3-ol, 1-Ethynylcyclohexan-1-ol, 3,5-Dimethyl-1-hexin-3-ol, 3-Methyl-1-pentin-3-ol und dergleichen mehr.

Die die erfindungsgemäßen Siloxancopolymere enthaltenden Zusammensetzungen werden zur Herstellung von klebrigen Stoffe abweisenden Überzügen verwendet.

Vorzugsweise werden die die erfindungsgemäßen Siloxancopolymere enthaltenden Zusammensetzungen durch Ultraviolettlicht, wobei solches mit Wellenlängen im Bereich von 200 bis 400 nm bevorzugt ist und/oder durch Wärme, wobei Temperaturen von 20°C bis 100°C bevorzugt sind, vernetzt. Das Ultraviolettlicht kann z. B. in Xenon-, Quecksilbernieder-, Quecksilbermittel- oder Quecksilberhochdrucklampen erzeugt werden. Zur Vernetzung durch Licht ist auch solches mit einer Wellenlänge von 400 bis 600 nm, also sogenanntes "Halogenlicht", geeignet. Die die erfindungsgemäßen Siloxancopolymere enthaltenden Zusammensetzungen können durch Licht im sichtbaren Bereich vernetzt werden, wenn handelsübliche Photosensibilisatoren mitverwendet werden. Energiequellen zur Vernetzung der die erfindungsgemäßen Siloxancopolymere enthaltenden Zusammensetzungen durch Wärme sind Öfen, Heizkanäle, beheizte Walzen, beheizte Platten oder Wärmestrahlen des Infrarot-bereiches.

Beispiele für Oberflächen, auf welche die erfindungsgemäßen Überzüge aufgebracht werden können, sind diejenigen von Papier, Holz, Kork, Kunststoffolien, z. B. Polyethylenfolien oder Polypropylenfolien, keramischen Gegenständen, Glas, einschließlich Glasfasern, Metallen, Pappen, einschließlich solcher aus Asbest, und von gewebtem und ungewebtem Tuch aus natürlichen oder synthetischen organischen Fasern.

Das Auftragen der die erfindungsgemäßen Siloxancopolymere enthaltenden Zusammensetzungen auf die zu überziehenden Oberflächen kann in beliebiger, für die Herstellung von Überzügen aus flüssigen Stoffen geeigneter und vielfach bekannter Weise erfolgen, beispielsweise durch Tauchen, Streichen, Gießen, Sprühen, Aufwalzen, Drucken, z. B. mittels einer Offsetgravurüberzugsvorrichtung, Messer- oder Rakelbeschichtung.

## Beispiel 1:

Zu 127 g 1,1,2,2-Tetraallyloxyethan werden 2,7 mg Platin in Form einer Lösung von Platintetrachlorid in 1-Octen zugegeben. Die Mischung wird auf 110 °C erhitzt und unter Stickstoffatmosphäre und Rühren werden zu dieser Mischung bei 110 °C 78 g eines  $\alpha,\omega$ -Dihydrogendimethylpolysiloxans mit einer Viskosität von 3,7 mm<sup>2</sup>·s<sup>-1</sup> bei 25 °C, das 0,32 Gew.-% Si-gebundenen Wasserstoff enthält, zugetropft. Nach ca. 3 Stunden Rühren bei 110 °C sind 98 % der Si-gebundenen Wasserstoffatome des  $\alpha,\omega$ -Dihydrogendimethylpolysiloxans umgesetzt. Bei 120 °C und 10<sup>-3</sup> hPa (abs.) werden dann alle flüchtigen Bestandteile destillativ entfernt. Es wird ein klares, gelbliches Öl mit einer Viskosität von 61 mm<sup>2</sup>·s<sup>-1</sup> bei 25 °C und mit einer Jodzahl (= Zahl, die angibt, wieviel g Jod von 100 g Substanz gebunden werden) von 111 erhalten. Aus dem <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum ist für das Allyloxygruppen aufweisende Dimethylpolysiloxancopolymere ein Verhältnis von Dimethylsiloxaneinheit zu Allyloxygruppe von 1,75 zu entnehmen.

## Beispiel 2:

89 g 1,1,2,2-Tetraallyloxyethan werden mit 5,4 mg Platin in Form einer Lösung von Platintetrachlorid in 1-Octen vermischt und die Mischung wird auf 110 °C erwärmt. Zu dieser Mischung werden unter Stickstoffatmosphäre und Rühren bei 110 °C innerhalb von 30 Minuten 581 g eines  $\alpha,\omega$ -Dihydrogendimethylpolysiloxans mit einer Kettenlänge von 63 zugetropft. Nach ca. 3 Stunden Rühren bei 110 °C sind 98 % der Si-gebundenen Wasserstoffatome des  $\alpha,\omega$ -Dihydrogendimethylpolysiloxans umgesetzt. Bei 120 °C und 10<sup>-3</sup> hPa werden dann alle flüchtigen Bestandteile destillativ entfernt. Es wird ein Allyloxygruppen aufweisendes Dimethylpolysiloxancopolymeres mit einer Viskosität von 380 mm<sup>2</sup>·s<sup>-1</sup> bei 25 °C und mit einer Jodzahl von 19,6 erhalten. Aus dem <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum ist für das Siloxancopolymere ein Verhältnis von Dimethylsiloxaneinheit zu Allyloxygruppe von 17 zu entnehmen.

## Beispiel 3:

127 g 1,1,2,2-Tetraallyloxyethan werden mit 10,8 mg Platin in Form einer Lösung von Platintetrachlorid in 1-Octen vermischt und die Mischung wird auf 110 °C erwärmt. Zu dieser Mischung werden unter Stickstoffatmosphäre und Rühren bei 110 °C 345 g eines Mischpolymerisats aus Methylhydrogensiloxan-, Dimethylsiloxan- und Trimethylsiloxaneinheiten mit einer Viskosität von 85 mm<sup>2</sup>·s<sup>-1</sup> bei 25 °C, das 0,058 Gew.-% Si-gebundenen Wasserstoff und durchschnittlich 3,2 Si-gebundene Wasserstoffatome je Molekül enthält, zugetropft. Nach ca. 22 Stunden Rühren bei 110 °C sind 96 % der Si-gebundenen Wasserstoffatome des Mischpolymerisats umgesetzt. Bei 120 °C und 10<sup>-3</sup> hPa (abs.) werden dann alle flüchtigen Bestandteile destillativ entfernt. Nach dem Filtrieren werden 320 g eines klaren, gelben Öls mit einer Viskosität von 387 mm<sup>2</sup>·s<sup>-1</sup> bei 25 °C und mit einer Jodzahl von 24 erhalten. Das so erhaltene Siloxancopolymere ist unvernetzt und in Toluol klar löslich.

## Beispiel 4:

48 g Pentaerythrittriallylether (erhältlich bei der Fa. Shell; besitzt eine Jodzahl von 281) werden mit 2,2 mg Platin in Form einer Lösung von Platintetrachlorid in 1-Octen vermischt und die Mischung wird auf 105 °C erwärmt. Zu dieser Mischung werden 435 g eines  $\alpha,\omega$ -Dihydrogendimethylpolysiloxans mit einer Viskosität von 56 mm<sup>2</sup>·s<sup>-1</sup> bei 25 °C, das 0,046 Gew.-% Si-gebundenen Wasserstoff enthält, zugetropft. Nach ca. 7 Stunden Rühren sind 98 % der Si-gebundenen Wasserstoffatome des  $\alpha,\omega$ -Dihydrogendimethylpolysiloxans umgesetzt. Dann werden bei 120 °C und 10<sup>-3</sup> hPa (abs.) die flüchtigen Bestandteile destillativ entfernt. Nach dem Filtrieren werden 380 g einer klaren Flüssigkeit mit einer Viskosität von 810 mm<sup>2</sup>·s<sup>-1</sup> bei 25 °C und mit einer Jodzahl von 11,0 erhalten. Aus dem <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum ist für das Allyloxygruppen aufweisende Siloxancopolymere ein Verhältnis von Dimethylsiloxaneinheit zu Allyloxygruppe von 28,2 zu entnehmen.

## Beispiel 5:

40,5 g Tetrakis(1-methyl-2-propenyloxy)silan, hergestellt durch Umesterung von Tetramethoxysilan mit sec.-Butenol, werden mit 27 mg Platin in Form einer Lösung von Platintetrachlorid in 1-Octen vermischt und die Mischung wird auf 105 °C erwärmt. Zu dieser Mischung werden unter Rühren bei 105 °C 291 g eines  $\alpha,\omega$ -Dihydrogendimethylpolysiloxans mit einer Kettenlänge von 63 zugetropft. Nach ca. 5 Stunden Rühren bei 105 °C sind 95,5 % der Si-gebundenen Wasserstoffatome des  $\alpha,\omega$ -Dihydrogendimethylpolysiloxans

umgesetzt. Dann werden bei 120 °C und 10<sup>-3</sup> hPa (abs.) die flüchtigen Bestandteile destillativ entfernt. Es werden 254 g eines klaren Produktes mit einer Viskosität von 3860 mm<sup>2</sup>.s<sup>-1</sup> bei 25 °C und mit einer Jodzahl von 15 erhalten. Aus dem <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum ist für das 1-Methyl-2-propenyloxy-Gruppen aufweisende Dimethylpolysiloxanopolymere ein Verhältnis von Dimethylsiloxaneinheit zu 1-Methyl-2-propenyloxygruppe von 55 zu entnehmen.

#### Beispiel 6:

25,9 g des Produktes aus Beispiel 2 (= 20 mMol Allyloxygruppen) werden mit 34 mg einer 7 %igen Lösung von Platintetrachlorid in 1-Octen vermischt. Zu der Mischung werden 1,2 g eines Mischpolymerisats aus Methylhydrogensiloxan- und Trimethylsiloxaneinheiten mit einer Viskosität von 20 mm<sup>2</sup>.s<sup>-1</sup> (= 20 mMol Si-gebundenen Wasserstoff) zugegeben. Das Gemisch wird dann auf Papier in einer Dicke von ca. 2 µm aufgestrichen. Es härtet bei 25 °C in weniger als 1 Minute zu einem klebfreien Überzug.

#### Beispiel 7:

a) 395 g eines technischen Gemisches aus Pentaerythritdi-Pentaerythrittri- und Pentaerythrittetraallylether (entsprechend 2,0 Mol OH-Gruppen) werden mit 250 g Isopropenylacetat und 20 Tropfen konzentrierter H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> während 4 Stunden unter Rückfluß acyliert. Aceton wird laufend über Kopf abdestilliert, der Rest im Vakuum fraktioniert destilliert. Es werden 412 g eines klaren Produktes mit einer Jodzahl von 250, welches gemäß dem <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum frei von Methylolgruppen ist, erhalten.

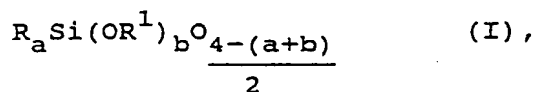
b) 67,1 g (entsprechend 0,66 Mol C=C) des acylierten Allylethergemisches, dessen Herstellung oben unter a) beschrieben ist, werden mit 2 mg Platin in Form einer Lösung von Platintetrachlorid in 1-Octen vermischt und die Mischung wird auf 110 °C erwärmt. Zu dieser Mischung werden unter Stickstoffatmosphäre und Rühren bei 110 °C 384,6 g eines α,ω-Dihydrogendimethylpolysiloxans mit einer Kettenlänge von 52 zugetropft. Nach 5 Stunden Rühren bei 110 °C sind 98 % der Si-gebundenen Wasserstoffatome des α,ω-Dihydrogendimethylpolysiloxans umgesetzt. Bei 140 °C und 10<sup>-3</sup> hPa (abs.) werden dann alle flüchtigen Bestandteile destillativ entfernt. Es werden 380 g eines klaren, gelben Siloxanocopolymeren mit einer Viskosität von 330 mm<sup>2</sup>.s<sup>-1</sup> erhalten, welches sowohl am Kettenende als auch entlang der Kette Allyloxygruppen enthält (ca. 2120 g des Siloxanocopolymeren enthalten 1 Mol Allyloxygruppen).

#### Beispiel 8:

21,2 g des Produktes aus Beispiel 7 (= 10 mMol Allyloxygruppen) werden mit 75 mg 3-Methyl-1-butin-3-ol, 1,2 g eines Mischpolymerisats aus Methylhydrogensiloxan- und Trimethylsiloxaneinheiten mit einer Viskosität von 20 mm<sup>2</sup>.s<sup>-1</sup> bei 25 °C (= 20 mMol Si-gebundenen Wasserstoff) und 240 mg einer Lösung aus Platintetrachlorid in Isopropanol, die 1 % Platin, berechnet als Element, enthält, vermischt. Das anwendungsfertige, inhibitorhaltige Gemisch enthält 100 Gew.-ppm Platin, berechnet als Element, und ist bei 25 °C in einem verschlossenen Gefäß über 8 Stunden verarbeitbar. Das Gemisch wird mittels eines Glasstabes auf gestrichenes Kraftpapier in einer Dicke von ca. 2 µm aufgetragen. Während 5 Sekunden Verweilzeit im Umluftofen bei 80 °C härtet die Beschichtung zu einem klebfreien, kautschukartigen Überzug aus, der keinen "Rub-off" zeigt und abweisend gegenüber mit Acrylatkleber beschichteten Haftetiketten ist.

#### Patentansprüche

1. Alkenylgruppen aufweisende Siloxanopolymere enthaltend
- (a) Siloxaneinheiten der Formel



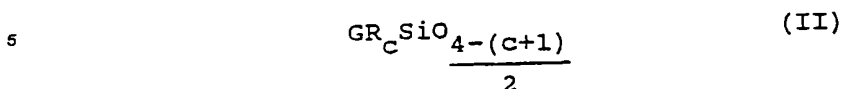
wobei R gleiche oder verschiedene, gegebenenfalls halogenierte Kohlenwasserstoffreste mit 1 bis 18 Kohlenstoffatom(en) je Rest,

R<sup>1</sup> gleiche oder verschiedene Alkylreste mit 1 bis 4 Kohlenstoffatom(en) je Rest, die durch ein Ethersauerstoffatom substituiert sein können, bedeutet,

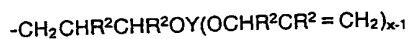
a 0, 1, 2 oder 3,

b 0, 1, 2 oder 3

und die Summe  $a + b$  nicht größer als 3 ist,  
 (b) je Molekül mindestens eine Siloxaneinheit der Formel



wobei R die oben dafür angegebene Bedeutung hat,  
 $c$  0, 1 oder 2 ist,  
 G einen Rest der Formel



bedeutet, wobei  $R^2$  gleich oder verschieden ist, ein Wasserstoffatom oder einen Methylrest bedeutet,

Y einen dreiwertigen, vierwertigen, fünfwertigen oder sechswertigen Kohlenwasserstoffrest mit 2 bis 20 Kohlenstoffatomen je Rest bedeutet,

der durch Gruppen der Formel

- OH
- $\text{OR}^3$  (wobei  $R^3$  einen Alkylrest mit 1 bis 6 Kohlenstoffatom(en) je Rest bedeutet)
- $\text{OSiR}^4_3$  (wobei  $R^4$  einen Methyl-, Ethyl-, Isopropyl-, tert.-Butyl-, oder Phenylrest bedeutet)

25



30

(wobei  $R^3$  die oben dafür angegebene Bedeutung hat) oder

- X (wobei X ein Halogenatom bedeutet)

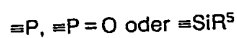
substituiert sein kann

oder durch mindestens ein Sauerstoffatom, Schwefelatom oder eine Carbonylgruppe unterbrochen

35

sein kann,

oder einen dreiwertigen Rest der Formel

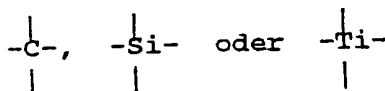


40

bedeutet, wobei  $R^5$  einen einwertigen Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 8 Kohlenstoffatom(en) je Rest bedeutet,

oder ein vierwertiges Element, wie

45



50

bedeutet und

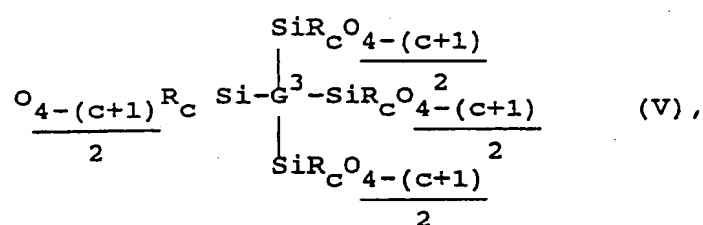
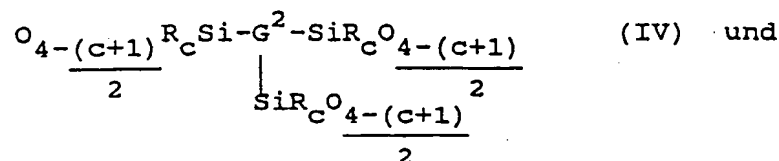
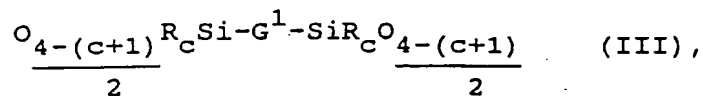
$x$  3, 4, 5 oder 6 ist,

und gegebenenfalls

55

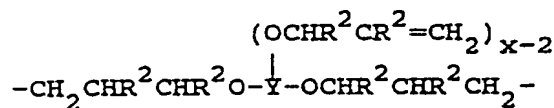
(c) je Molekül mindestens eine Einheit ausgewählt aus der Gruppe von Einheiten der Formel



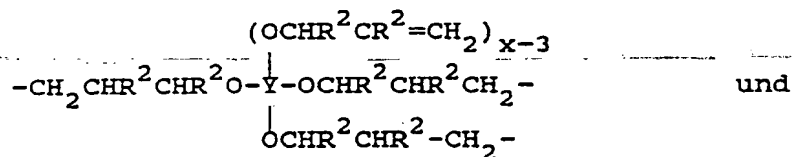


wobei R und c die oben dafür angegebene Bedeutung haben,

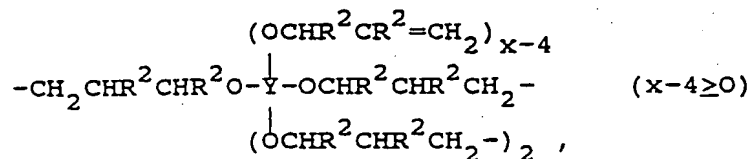
G<sup>1</sup> einen Rest der Formel



G<sup>2</sup> einen Rest der Formel



G<sup>3</sup> einen Rest der Formel



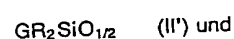
wobei R<sup>2</sup>, Y und x die oben dafür angegebene Bedeutung haben, bedeutet.

2. Alkenylgruppen aufweisende Siloxancopolymere nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie Siloxaneinheiten der Formel (I), je Molekül mindestens eine Siloxaneinheit der Formel (II) und je Molekül mindestens eine Einheit ausgewählt aus der Gruppe der Einheiten der Formel (III), (IV) und (V) enthalten.

3. Alkenylgruppen aufweisende Siloxancopolymere nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß sie enthalten  
(a) Siloxaneinheiten der Formel



(b) je Molekül mindestens zwei Siloxaneinheiten der Formel

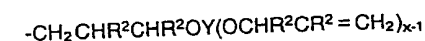


(c) je Molekül mindestens eine Einheit der Formel

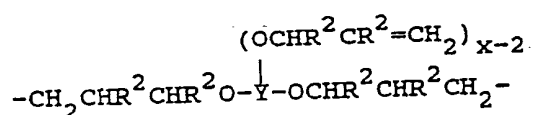


wobei R gleiche oder verschiedene, gegebenenfalls halogenierte Kohlenwasserstoffreste mit 1 bis 18 Kohlenstoffatom(en) je Rest,

G einen Rest der Formel



G' einen Rest der Formel



bedeutet, wobei R<sup>2</sup> gleich oder verschieden ist, ein Wasserstoffatom oder ein Methylrest bedeutet,

x 3, 4, 5 oder 6 ist und

Y einen dreiwertigen, vierwertigen, fünfwertigen oder sechswertigen Kohlenwasserstoffrest mit 2 bis 20 Kohlenstoffatomen je Rest bedeutet,  
der durch Gruppen der Formel

- OH
- OR<sup>3</sup> (wobei R<sup>3</sup> einen Alkylrest mit 1 bis 6 Kohlenstoffatom(en) je Rest bedeutet)
- OSiR<sup>4</sup> (wobei R<sup>4</sup> einen Methyl-, Ethyl-, Isopropyl-, tert.-Butyl- oder Phenylrest bedeutet)



(wobei R<sup>3</sup> die oben dafür angegebene Bedeutung hat) oder

- X (wobei X ein Halogenatom bedeutet)

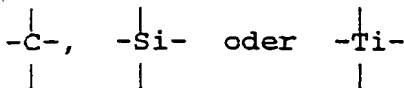
substituiert sein kann

oder durch mindestens ein Sauerstoffatom, Schwefelatom oder eine Carbonylgruppe unterbrochen sein kann,

oder einen dreiwertigen Rest der Formel

$\equiv P$ ,  $\equiv P = O$  oder  $\equiv SiR^5$

bedeutet, wobei  $R^5$  einen einwertigen Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 8 Kohlenstoffatom(en) je Rest bedeutet,  
oder ein vierwertiges Element, wie



bedeutet.

4. Verfahren zur Herstellung der Alkenylgruppen aufweisenden Siloxanopolymere nach Anspruch 1, 2 oder 3, dadurch gekennzeichnet, daß mehr als zwei aliphatische Doppelbindungen aufweisende organische Verbindung (1) der allgemeinen Formel



wobei  $R^2$  gleich oder verschieden ist, ein Wasserstoffatom oder einen Methylrest bedeutet,

$x$  3, 4, 5 oder 6 ist und

$Y$  einen dreiwertigen, vierwertigen, fünfwertigen oder sechswertigen Kohlenwasserstoffrest mit 2 bis 20 Kohlenstoffatomen je Rest bedeutet,  
der durch Gruppen der Formel

- OH
- $OR^3$  (wobei  $R^3$  einen Alkylrest mit 1 bis 6 Kohlenstoffatom(en) je Rest bedeutet)
- $OSiR_3^4$  (wobei  $R^4$  einen Methyl-, Ethyl-, Isopropyl-, tert.-Butyl- oder Phenylrest bedeutet)
- 



(wobei  $R^3$  die oben dafür angegebene Bedeutung hat) oder

- X (wobei X ein Halogenatom bedeutet)

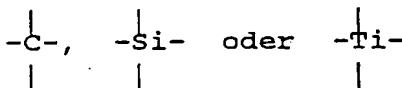
substituiert sein kann

oder durch mindestens ein Sauerstoffatom, Schwefelatom oder eine Carbonylgruppe unterbrochen sein kann,

oder einen dreiwertigen Rest der Formel

$\equiv P$ ,  $\equiv P = O$  oder  $\equiv SiR^5$

bedeutet, wobei  $R^5$  einen einwertigen Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 8 Kohlenstoffatom(en) je Rest bedeutet,  
oder ein vierwertiges Element, wie

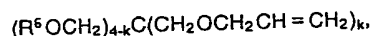


bedeutet,  
mit Organopolysiloxan (2) mit mindestens einem Si-gebundenen Wasserstoffatom je Molekül in Gegen-  
wart von die Anlagerung von Si-gebundenen Wasserstoff an aliphatische Doppelbindung förderndem  
Katalysator (3) umgesetzt wird, wobei das eingesetzte Verhältnis von aliphatische Doppelbindung in  
organischer Verbindung (1) zu Si-gebundenem Wasserstoff im Organopolysiloxan (2) ein solches ist,  
daß Alkenylgruppen aufweisende Siloxancopolymere mit durchschnittlich mehr als zwei Alkenylgruppen  
der Formel



wobei  $\text{R}^2$  die oben dafür angegebene Bedeutung hat, erhalten werden.

5. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß als organische Verbindung (1) Tetraallyloxy-  
ethan oder solche der Formel



wobei  $\text{R}^6$  Wasserstoff oder einen Rest der Formel



bedeutet und  $k$  durchschnittlich 2,5 bis 3,5 ist, verwendet wird.

6. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß als Organopolysiloxan (2) mit mindestens  
einem Si-gebundenen Wasserstoffatom je Molekül solches der allgemeinen Formel



wobei R gleiche oder verschiedene, gegebenenfalls halogenierte Kohlenwasserstoffreste mit 1 bis 18  
Kohlenstoffatom(en) je Rest,

d 0 oder 1,

o 0 oder eine ganze Zahl von 1 bis 1000 und

p 0 oder eine ganze Zahl von 1 bis 6 bedeutet,

verwendet wird.

7. Verfahren nach Anspruch 4, 5 oder 6, dadurch gekennzeichnet, daß das so erhaltene Alkenylgruppen  
aufweisende Siloxancopolymer mit Organopolysiloxan (4) ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus  
linearen, endständige Triorganosiloxygruppen aufweisenden Organopolysiloxanen, linearen, endständige  
Hydroxylgruppen aufweisenden Organopolysiloxanen, cyclischen Organopolysiloxanen und Misch-  
polymerisaten aus Diorganosiloxan- und Monoorganosiloxaneinheiten äquilibriert wird.

8. Zusammensetzungen enthaltend

(A) Alkenylgruppen aufweisendes Siloxancopolymer nach Anspruch 1, 2 oder 3

(B) Si-gebundene Wasserstoffatome aufweisendes Organopolysiloxan und

(C) die Anlagerung von Si-gebundenen Wasserstoff an aliphatische Doppelbindung förderndem  
Katalysator.

9. Verwendung der Zusammensetzungen nach Anspruch 8 zur Herstellung von klebrige Stoffe abweisen-  
den Überzügen.

#### Patentansprüche für folgenden Vertragsstaat: Es

1. Verfahren zur Herstellung von Alkenylgruppen aufweisenden Siloxancopolymeren, dadurch gekenn-  
zeichnet, daß mehr als zwei aliphatische Doppelbindungen aufweisende organische Verbindung (1) der  
allgemeinen Formel



wobei  $R^2$  gleich oder verschieden ist, ein Wasserstoffatom oder einen Methylrest bedeutet,

$x$  3, 4, 5 oder 6 ist und

$Y$  einen dreiwertigen, vierwertigen, fünfwertigen oder sechswertigen Kohlenwasserstoffrest mit 2 bis 20 Kohlenstoffatomen je Rest bedeutet,

der durch Gruppen der Formel

- OH
- $\text{OR}^3$  (wobei  $R^3$  einen Alkylrest mit 1 bis 6 Kohlenstoffatom(en) je Rest bedeutet)
- $\text{OSiR}^4_3$  (wobei  $R^4$  einen Methyl-, Ethyl-, Isopropyl-, tert.-Butyl- oder Phenylrest bedeutet)



(wobei  $R^3$  die oben dafür angegebene Bedeutung hat) oder

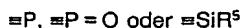
- X (wobei X ein Halogenatom bedeutet)

substituiert sein kann

oder durch mindestens ein Sauerstoffatom,

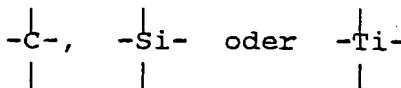
Schwefelatom oder eine Carbonylgruppe unterbrochen sein kann,

oder einen dreiwertigen Rest der Formel



bedeutet, wobei  $R^5$  einen einwertigen Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 8 Kohlenstoffatom(en) je Rest bedeutet,

oder ein vierwertiges Element, wie



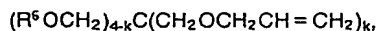
bedeutet,

mit Organopolysiloxan (2) mit mindestens einem Si-gebundenen Wasserstoffatom je Molekül in Gegenwart von die Anlagerung von Si-gebundenen Wasserstoff an aliphatische Doppelbindung förderndem Katalysator (3) umgesetzt wird, wobei das eingesetzte Verhältnis von aliphatische Doppelbindung in organischer Verbindung (1) zu Si-gebundenem Wasserstoff im Organopolysiloxan (2) ein solches ist, daß Alkenylgruppen aufweisende Siloxanopolymere mit durchschnittlich mehr als zwei Alkenylgruppen der Formel



wobei  $R^2$  die oben dafür angegebene Bedeutung hat, erhalten werden.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als organische Verbindung (1) Tetraallyloxyethan oder solche der Formel

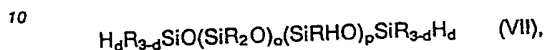


wobei  $R^6$  Wasserstoff oder einen Rest der Formel



5 bedeutet und k durchschnittlich 2,5 bis 3,5 ist, verwendet wird.

3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als Organopolysiloxan (2) mit mindestens einem Si-gebundenen Wasserstoffatom je Molekül solches der allgemeinen Formel



wobei R gleiche oder verschiedene, gegebenenfalls halogenierte Kohlenwasserstoffreste mit 1 bis 18 Kohlenstoffatom(en) je Rest,

- 15 d 0 oder 1,  
o 0 oder eine ganze Zahl von 1 bis 1000 und  
p 0 oder eine ganze Zahl von 1 bis 6 bedeutet,  
verwendet wird.

- 20 4. Verfahren nach Anspruch 1, 2 oder 3, dadurch gekennzeichnet, daß das so erhaltene Alkenylgruppen aufweisende Siloxancopolymer mit Organopolysiloxan (4) ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus linearen, endständige Triorganosiloxygruppen aufweisenden Organopolysiloxanen, linearen, endständige Hydroxylgruppen aufweisenden Organopolysiloxanen, cyclischen Organopolysiloxanen und Mischpolymerisaten aus Diorganosiloxan- und Monoorganosiloxaneinheiten äquilibriert wird.

- 25 5. Zusammensetzungen enthaltend

- (A) Alkenylgruppen aufweisendes Siloxancopolymer herstellbar nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4,  
(B) Si-gebundene Wasserstoffatome aufweisendes Organopolysiloxan und  
30 (C) die Anlagerung von Si-gebundenen Wasserstoff an aliphatische Doppelbindung förderndem Katalysator.

6. Verwendung der Zusammensetzungen nach Anspruch 5 zur Herstellung von klebrige Stoffe abweisenden Überzügen.

35

40

45

50

55



Consommation  
et Corporations Canada

Consumer and  
Corporate Affairs Canada

Bureau des brevets

Patent Office

Ottawa, Canada  
K1A 0C9

(21)	(A1)	2,035,401
(22)		1991/01/31
(43)		1991/08/02
(52)		402-7.3
	C.R. CL.	402-16
		400-5313
		117-185

5,033,4/60

(51) INTL.CL.<sup>5</sup> C08G-079/00; C08G-079/04; C08G-077/22; C09D-183/04;  
B05D-005/08

(19) (CA) **APPLICATION FOR CANADIAN PATENT** (12)

(54) Siloxane Copolymers Containing Alkenyl Groups, Process  
for Preparing the Same and Their Use

(72) Herzig, Christian - Germany (Federal Republic of) ;

(73) Wacker-Chemie G.m.b.H. - Germany (Federal Republic of)  
;

(30) (DE) P 40 02 879.8 1990/02/01

(57) 13 Claims

Notice: The specification contained herein as filed

**Canada**

CCA 3254 (10-89) 41

2035401

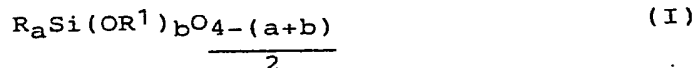
Docket No. Wa 8927-S  
Paper No. 1

SILOXANE COPOLYMERS CONTAINING ALKENYL GROUPS,  
PROCESS FOR PREPARING THE SAME AND THEIR USE

Abstract of the Disclosure

Novel siloxane copolymers which carry alkenyl groups and contain

(a) siloxane units of the formula

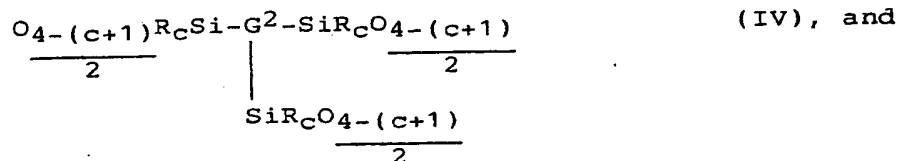
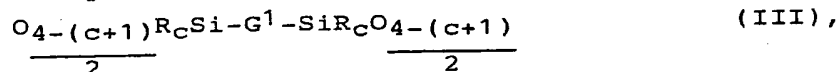


(b) at least one siloxane unit, per molecule, of the formula

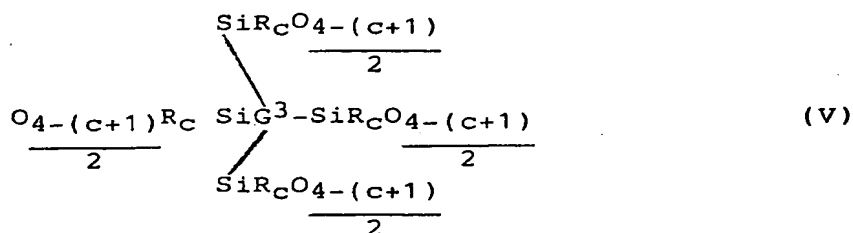


and optionally

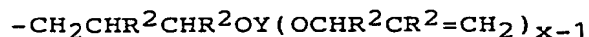
(c) at least one unit, per molecule, selected from the group consisting of units of the formulas





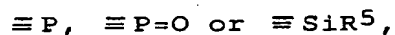


in which R is a hydrocarbon radical having from 1 to 18 carbon atom(s) per radical or a halogenated hydrocarbon radical having from 1 to 18 carbon atom(s) per radical, R<sup>1</sup> is an alkyl radical having from 1 to 4 carbon atom(s) per radical which can be substituted by an ether oxygen atom, G is a radical of the formula



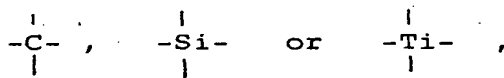
in which R<sup>2</sup> is selected from the group consisting of a hydrogen atom and a methyl radical; Y is a trivalent, tetravalent, pentavalent or hexavalent hydrocarbon radical which has from 2 to 20 carbon atoms per radical and can be substituted by groups of the formula -OH; -OR<sup>3</sup>; -OSiR<sup>4</sup><sub>3</sub>; -OCR<sup>3</sup>; or -X; or can be interrupted by at least one oxygen

atom or sulfur atom or one carbonyl group, or Y represents a trivalent radical of the formula

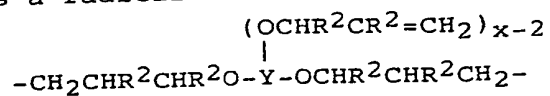


in which R<sup>3</sup> is an alkyl radical having from 1 to 6 carbon atom(s) per radical, R<sup>4</sup> is selected from the group consisting of a methyl, ethyl, isopropyl, tert-butyl and phenyl radical,

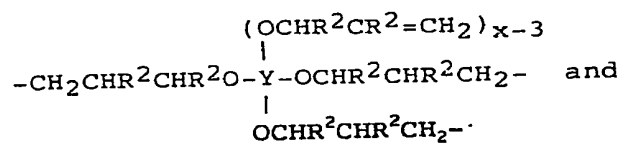
X is a halogen, and R<sup>5</sup> is a monovalent hydrocarbon radical having from 1 to 8 carbon atom(s) per radical, or Y represents a tetravalent element selected from the group consisting of



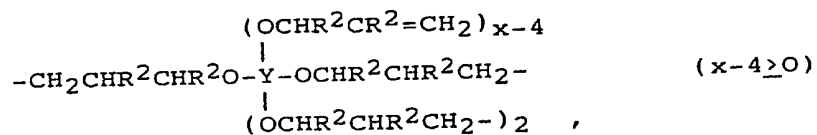
G<sup>1</sup> is a radical of the formula



G<sup>2</sup> is a radical of the formula



G<sup>3</sup> is a radical of the formula



a is 0, 1, 2 or 3; b is 0, 1, 2 or 3; and the sum of a+b is not greater than 3; c is 0, 1 or 2; and x is 3, 4, 5 or 6.

SILOXANE COPOLYMERS CONTAINING ALKENYL GROUPS,  
PROCESS FOR PREPARING THE SAME AND THEIR USE

The invention relates to siloxane copolymers and more particularly to siloxane copolymers containing alkenyl groups and to a process for preparing the same. The invention also relates to compositions which contain a siloxane copolymer containing alkenyl groups, an organopolysiloxane containing Si-bonded hydrogen atoms and a catalyst, and to the use of the compositions in preparing coatings which repel tacky substances.

Background of the Invention

It is known that organopolysiloxanes containing Si-bonded vinyl groups can be reacted with organopolysiloxanes containing Si-bonded hydrogen atoms in the presence of catalysts. However, such organopolysiloxanes containing Si-bonded vinyl groups are not readily available since they have to be prepared by hydrolysis from halovinylsilanes, and they can only be prepared with difficulty.

Organopolysiloxanes containing trimethylolethane-diallyl ether, trimethylolpropane-diallyl ether or pentaerythritol-triallyl ether groups, which are described in U.S. Patent No. 4,311,821 (published 19 January 1982, C. Weitemeyer et al, Th. Goldschmidt AG), are more readily available. The linking of the trimethylolethane-diallyl ether, trimethylolpropane-diallyl ether or the pentaerythritol-triallyl ether is achieved by reaction of the hydroxyl group with an Si-bonded halogen or Si-bonded alkoxy group of an organopolysiloxane. The disadvantage is that the SiOC linkage thus obtained is relatively unstable to hydrolysis in comparison with an SiC linkage.

The reaction of an organic compound containing four aliphatic double bonds, such as, for example, tetraallyloxyethane, with a silane containing Si-bonded hydrogen in the presence of a catalyst which promotes the addition of an Si-bonded hydrogen atom to an aliphatic double bond is described in U.S. Patent No. 4,208,319 (published 18 June 1980, P. August et al, Wacker-Chemie GmbH). In this reaction, yields of organosilane containing 3 aliphatic double bonds of practically 100 percent of theory are obtained. The organosilanes thus obtained are used as reinforcing additives in compositions which are based on organic polymers and fillers and can be crosslinked by sulfur or free radicals.

An object of the present invention is to provide siloxane copolymers which contain alkenyl groups. Another object of the present invention is to provide a simple process for preparing siloxane copolymers containing more than one alkenyl group on a silicon atom. A further object of the present invention is to provide siloxane copolymers containing more than one alkenyl group on a silicon atom which are stable to hydrolysis. A still further object of the present invention is to provide siloxane copolymers having more than one alkenyl group which rapidly crosslink with organopolysiloxanes containing Si-bonded hydrogen atoms in the presence of a catalyst which promotes the addition of Si-bonded hydrogen to an aliphatic double bond.

#### Summary of the Invention

The foregoing objects and others which will become apparent from the following description are accomplished in accordance with this invention, generally speaking, by providing siloxane copolymers having alkenyl groups and contain

(a) siloxane units of the formula

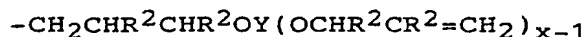


in which R represents the same or different hydrocarbon radicals having from 1 to 18 carbon atom(s) per radical or halogenated hydrocarbon radicals having from 1 to 18 carbon atoms (s) per radical R<sup>4</sup> is an alkyl radical having from 1 to 4 carbon atom (s) per radical which can be substituted by an ether oxygen atom, a is 0, 1, 2 or 3; b is 0, 1, 2 or 3 and the sum of a+b is not greater than 3;

(b) at least one siloxane unit, per molecule, of the formula



in which R is the same as above; c is 0, 1 or 2; G represents a radical of the formula

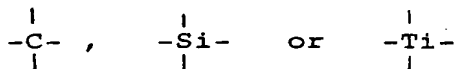


in which R<sup>2</sup> represents a hydrogen atom or a methyl radical; Y represents a trivalent, tetravalent, pentavalent or hexavalent hydrocarbon radical which has from 2 to 20 carbon atoms per radical and can be substituted by groups of the formula -OH; -OR<sup>3</sup>; -OSiR<sup>4</sup><sub>3</sub>; -OCR<sup>3</sup>; or -X; or can be

interrupted by at least one oxygen atom or sulfur atom or one carbonyl group, or Y represents a trivalent radical of the formula



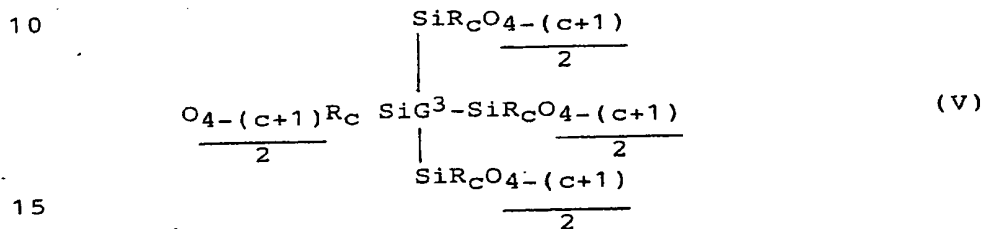
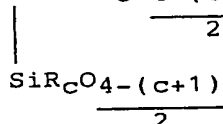
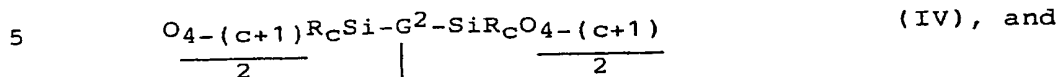
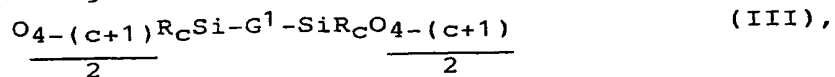
in which R<sup>3</sup> represents an alkyl radical having from 1 to 6 carbon atom(s) per radical, R<sup>4</sup> represents a methyl, ethyl, isopropyl, tert-butyl or phenyl radical, X is a halogen atom and R<sup>5</sup> represents a monovalent hydrocarbon radical having from 1 to 8 carbon atoms (s) per radical, or Y represents a tetravalent element, such as



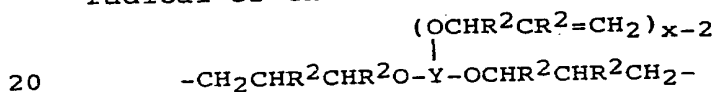
and x is 3, 4, 5 or 6, and optionally

(c) at least one unit, per molecule, selected from the group

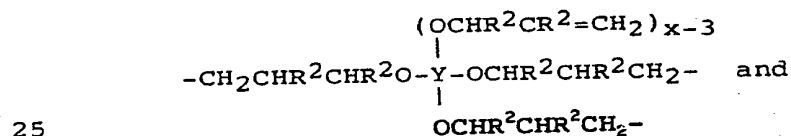
consisting of units of the formula



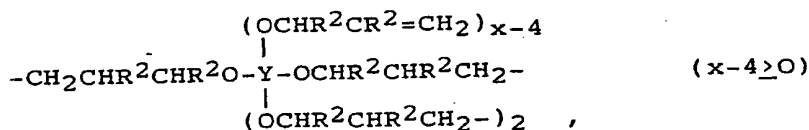
in which R and c are the same as above, G<sup>1</sup> represents a radical of the formula



G<sup>2</sup> represents a radical of the formula



G<sup>3</sup> represents a radical of the formula



30 in which R<sup>2</sup>, Y and x are the same as above.

#### Description of the Invention

The siloxane copolymers containing alkenyl groups preferably contain siloxane units of formula (I), at least

one siloxane unit of formula (II) per molecule and at least one unit selected from the group consisting of units of the formulas (III), (IV) and (V) per molecule.

The invention also relates to a process for  
5 preparing siloxane copolymers containing alkenyl groups, which comprises reacting an organic compound (1) containing more than two aliphatic double bonds of the general formula



in which  $R^2$ , Y and x are the same as above, with an  
10 organopolysiloxane (2) containing at least one Si-bonded hydrogen atom per molecule in the presence of a catalyst (3) which promotes the addition of Si-bonded hydrogen to an aliphatic double bond, in which the ratio employed of the aliphatic double bond in the organic compound (1) to the Si-  
15 bonded hydrogen in the organopolysiloxane (2) is such that siloxane copolymers are obtained which contain alkenyl groups and have an average of more than two alkenyl groups of the formula



20 in which  $R^2$  is the same as above.

Preferably, x is 3 or 4 and Y is a trivalent or tetravalent radical.

The organopolysiloxanes of this invention containing alkenyl groups preferably have a viscosity of from  
25 5 to  $5 \times 10^5$  mPa.s at 25°C, and more preferably from 50 to 50,000 mPa.s at 25°C.

Examples of radicals represented by R are alkyl radicals, such as the methyl, ethyl, n-propyl, iso-propyl, 1-n-butyl, 2-n-butyl, iso-butyl, tert-butyl, n-pentyl, iso-pentyl, neo-pentyl and tert-pentyl radical, hexyl radicals,  
30 such as the n-hexyl radical, heptyl radicals, such as the n-heptyl radical, octyl radicals, such as the n-octyl radical and iso-octyl radicals, such as the 2,2,4-trimethylpentyl radical, nonyl radicals, such as the n-nonyl radical, decyl  
35 radicals, such as the n-decyl radical, dodecyl radicals, such as the n-dodecyl radical, and octadecyl radicals, such as the n-octadecyl radical; cycloalkyl radicals, such as cyclopentyl, cyclohexyl and cycloheptyl radicals and

methylocyclohexyl radicals; aryl radicals, such as the phenyl, naphthyl, anthryl and phenanthryl radical; alkaryl radicals, such as o-, m- and p-tolyl radicals, xylyl radicals and ethylphenyl radicals; and aralkyl radicals, such as the benzyl radical and the  $\alpha$ - and the  $\beta$ -phenylethyl radicals.

The methyl radical is the preferred radical represented by R. Examples of halogenated radicals represented by R are haloalkyl radicals, such as the 3,3,3-trifluoro-n-propyl radical, the 2,2,2,2',2',2'-hexafluoroisopropyl radical and the heptafluoroisopropyl radical, and haloaryl radicals, such as the o-, m- and p-chlorophenyl radicals.

Examples of alkyl radicals represented by R<sup>1</sup> are the methyl, ethyl, n-propyl, isopropyl, 1-n-butyl, 2-n-butyl, iso-butyl and tert-butyl radical. The methyl and ethyl radicals are the preferred radicals. Examples of alkyl radicals represented by R<sup>1</sup> which are substituted by an ether oxygen atom are the methoxyethyl and ethoxyethyl radical.

The R<sup>2</sup> radical is preferably a hydrogen atom. Examples of alkyl radicals represented by R<sup>3</sup> are the methyl, ethyl, n-propyl, iso-propyl, 1-n-butyl, 2-n-butyl, iso-butyl, tert-butyl, n-pentyl, iso-pentyl, neo-pentyl and tert-pentyl radical and hexyl radicals, such as the n-hexyl radical.

Examples of radicals represented by R<sup>5</sup> are alkyl radicals such as the methyl, ethyl, n-propyl, iso-propyl, 1-n-butyl, 2-n-butyl, iso-butyl, tert-butyl, n-pentyl, iso-pentyl, neo-pentyl and tert-pentyl radical, hexyl radicals, such as the n-hexyl radical, heptyl radicals, such as the n-heptyl radical, octyl radicals, such as the n-octyl radical, and iso-octyl radicals, such as the 2,2,4-trimethylpentyl radical, alkenyl radicals, such as the vinyl and the allyl radical; cycloalkyl radicals, such as cyclopentyl, cyclohexyl and cycloheptyl radicals and methylocyclohexyl radicals; aryl radicals, such as the phenyl radical; alkaryl radicals, such as o-, m- and p-tolyl radicals, xylyl radicals and ethylphenyl radicals; and aralkyl radicals, such as the benzyl radical and the  $\alpha$ - and  $\beta$ -phenethyl radicals.



Preferred siloxane copolymers containing alkenyl groups are those which contain

(a) siloxane units of the formula



5 (b) at least two siloxane units of the formula



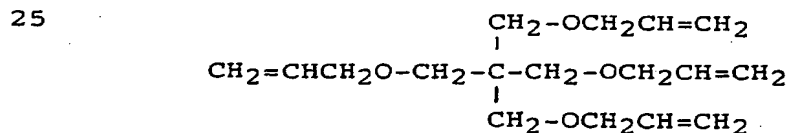
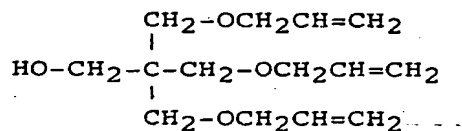
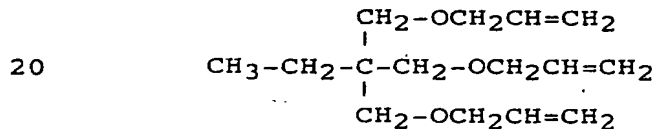
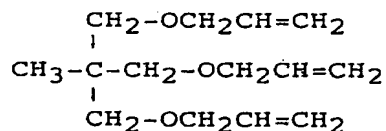
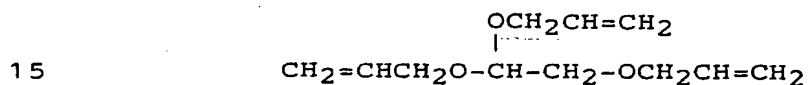
per molecule, and

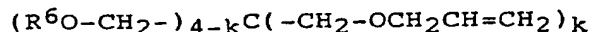
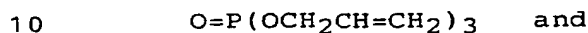
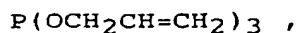
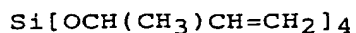
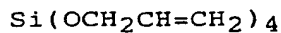
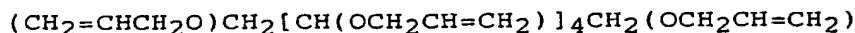
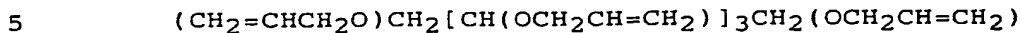
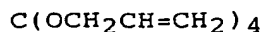
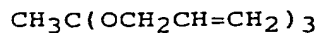
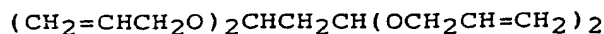
(c) at least one unit of the formula



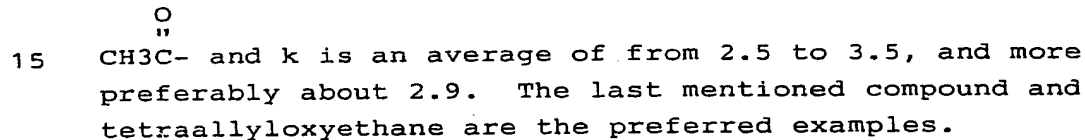
10 in which R, G and G<sup>1</sup> are the same as above.

Examples of the organic compound (1) which contains more than two aliphatic double bonds and is employed in the process of this invention are those of the formula

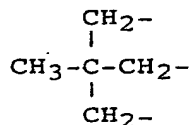


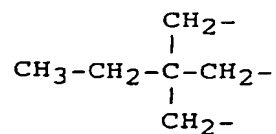


in which  $\text{R}^6$  represents hydrogen or a radical of the formula

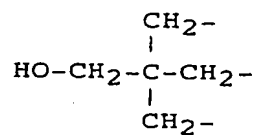


Examples of the radical represented by  $\text{Y}$  are those of the formula

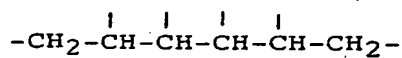
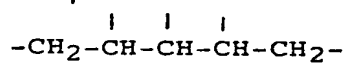
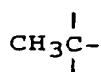
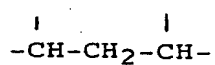
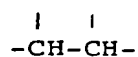
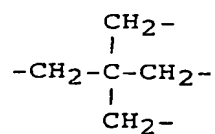




5



10

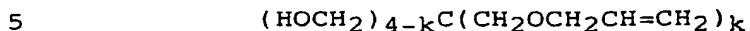


15

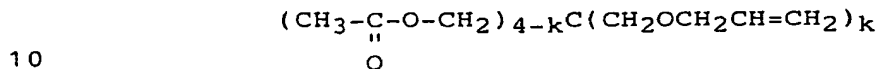


Processes for the preparation of the organic compound (1) are described in EP-B 46,731 (published 3 October 1984, F. Lohse et al, Ciba-Geigy AG).

The compound of the formula



in which k is 2.9, is commercially available, for example, from Shell AG, and is marketed as pentaerythritol-triallyl ether. The compound of the formula



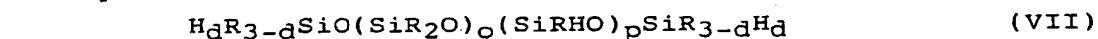
in which k is an average of from 2.5 to 3.5, and more preferably about 2.9, is obtained by reacting the above compound with acetic anhydride or isopropenyl acetate.

15 The organopolysiloxanes (2) having at least one Si-bonded hydrogen atom which are preferably employed in the process of this invention are those of the general formula



20 in which R is the same as above, e is 0 or 1, with an average of from 0.005 to 1.0; f is 0, 1, 2 or 3; with an average of from 1.0 to 2.0; and the sum of e+f is not greater than 3.

Organopolysiloxanes (2) having at least one Si-bonded hydrogen atom which are preferably employed in the process of this invention are those of the general formula



in which R is the same as above, d is 0 or 1, o is 0 or an integer from 1 to 1000, and p is 0 or an integer of from 1 to 6.

30 The organopolysiloxanes (2) employed in the process of this invention preferably contain from 2 to 6 Si-bonded hydrogen atoms per molecule.

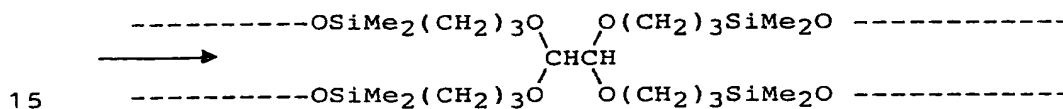
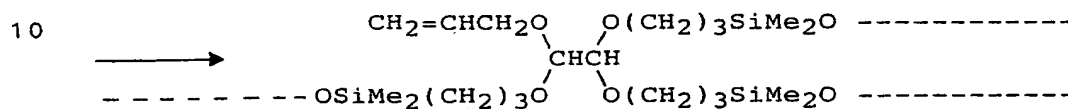
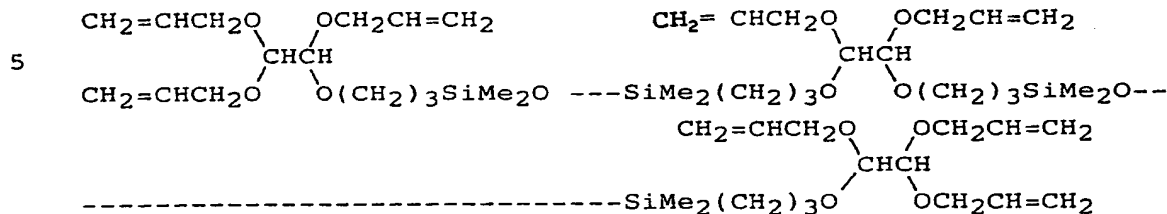
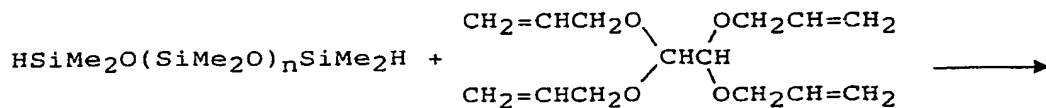
The organopolysiloxanes (2) having at least one Si-bonded hydrogen atom per molecule, preferably have a viscosity of from 0.5 to 20,000 mPa.s at 25°C, and more preferably from 5 to 1000 mPa.s at 25°C.

5 Preferred examples of organopolysiloxanes of formula (VII) are copolymers of dimethylhydrogensiloxane and dimethylsiloxane units, copolymers of dimethylhydrogensiloxane, dimethylsiloxane and methylhydrogensiloxane units, copolymers of trimethylsiloxane and methylhydrogensiloxane units and copolymers of trimethylsiloxane, dimethylsiloxane and methylhydrogensiloxane units.

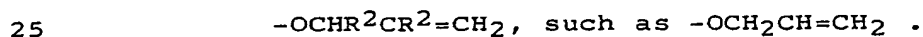
Processes for preparing organopolysiloxanes having at least one Si-bonded hydrogen atom per molecule, including those of the preferred type, are generally known.

15 The organic compound (1) is employed in the process of this invention in amounts such that the aliphatic double bond in the organic compound (1) and the Si-bonded hydrogen in the organopolysiloxane (2) are present in a ratio of preferably from 1.5:1 to 20:1, and more preferably from 2:1 to 10:1. The organic compound (1) can be combined with the organopolysiloxane (2) almost as desired within very wide limits, depending on their functionality and their molecular weight. However, a ratio of C=C:SiH of greater than 20:1 leads exclusively to monohydrosilylation of the organic compound (1), which is not preferred.

25 The reaction of the organic compound (1), such as tetraallyloxyethane, with the organopolysiloxane (2), such as  $\alpha,\omega$ -dihydrogendimethylpolysiloxane, in the presence of catalyst (3) proceeds in accordance with the following equation:



The course of the reaction and therefore the resulting end product depends on the ratio employed of the C=C double bond in the organic compound (1) to the Si-bonded hydrogen in the organopolysiloxane (2). Depending on the ratio of C=C:SiH employed, in which the ratio of C=C:SiH is always greater than 1, siloxane copolymers are obtained which contain, at the chain end and along the chain, free alkenyl groups of the formula



It is possible for branching to occur along the chain by further reaction of the free alkenyl groups along the chain with the Si-bonded hydrogen atoms of the organopolysiloxane (2).

5           The same catalysts which have been or could have been used heretofore for promoting the addition of Si-bonded hydrogen to an aliphatic double bond can also be employed as catalysts (3) which promote the addition of Si-bonded hydrogen to an aliphatic multiple bond in the process of this  
10 invention. Catalysts (3) are preferably a metal from the group of platinum metals, or a compound or a complex from the group of platinum metals. Examples of such catalysts are metallic and finely divided platinum, which can be supported on carriers, such as silicon dioxide, aluminum oxide or  
15 active charcoal, compounds or complexes of platinum, such as platinum halides, for example  $\text{PtCl}_4$ ,  $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}_2\text{PtCl}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , platinum-olefin complexes, platinum-alcohol complexes, platinum-alcoholate complexes, platinum-ether complexes, platinum-aldehyde complexes, platinum-ketone  
20 complexes, including reaction products of  $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  and cyclohexanone, platinum-vinylsiloxane complexes, such as platinum-1,3-divinyl-1,1,3,3-tetramethyldisiloxane complexes which contain or are free of detectable inorganically bonded halogen, bis-(gamma-picoline)-platinum dichloride,  
25 trimethylenedipyridineplatinum dichloride, dicyclopentadieneplatinum dichloride, dimethyl sulfoxide-ethylene-platinum(II) dichloride and reaction products of platinum tetrachloride with an olefin and primary amine or  
secondary amine or a primary and secondary amine in  
30 accordance with U.S. Patent No. 4,292,434, such as the reaction product of platinum tetrachloride dissolved in 1-octene with sec-butylamine, or ammonium-platinum complexes according to EP-B 110,370.

Catalyst (3) is preferably employed in amounts of from 0.5 to 1000 ppm by weight (parts by weight per million parts by weight), and more preferably in amounts of from 2 to 50 ppm by weight, calculated as elemental platinum and based on the total weight of the organic compound (1) and organopolysiloxane (2).

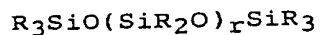
The process of this invention is preferably carried out at the pressure of the surrounding atmosphere, that is, for example, under 1020 hPa (absolute), but it can also be carried out under higher or lower pressures. The process of this invention is also preferably carried out at a temperature of from 50°C to 150°C, and more preferably from 80°C to 130°C.

Inert organic solvents can be used in the process of this invention, although the additional use of inert organic solvents is not preferred. Examples of inert organic solvents are toluene, xylene, octane isomers, butyl acetate, 1,2-dimethoxyethane, tetrahydrofuran and cyclohexane.

Excess organic compound (1) and inert organic solvent, if used, are preferably removed by distillation from the siloxane copolymers which contain alkenyl groups that have been prepared by the process of this invention.

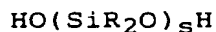
If appropriate, the siloxane copolymers which contain alkenyl groups and have been prepared by the process of this invention are equilibrated with an organopolysiloxane (4).

The organopolysiloxanes (4) employed are preferably those selected from the group consisting of linear organopolysiloxanes containing terminal triorganosiloxy groups, of the formula

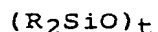




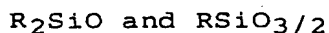
in which R is the same as above and r is 0 or an integer having a value of from 1 to 1500, linear organopolysiloxanes containing terminal hydroxyl groups, of the formula



- 5 in which R is the same as above and s is an integer having a value of from 1 to 1500, cyclic organopolysiloxanes of the formula



- 10 in which R is the same as above and t is an integer of from 3 to 12, and copolymers having units of the formula



in which R is the same as above.

- 15 The ratio of the amount of organopolysiloxane (4) employed in the equilibration carried out, if appropriate, to siloxane copolymers containing alkenyl groups is determined merely by the desired content of alkenyl groups in the siloxane copolymers produced by the equilibration and by the mean chain length desired.

- 20 Basic catalysts which promote equilibration are preferably employed in the equilibration which is carried out, if appropriate. Examples of such catalysts are alkali metal hydroxides, such as sodium hydroxide and potassium hydroxide, trimethylbenzylammonium hydroxide and tetramethylammonium hydroxide. Alkali metal hydroxides are  
25 preferred. The alkali metal hydroxides are preferably used in amounts of from 50 to 10,000 ppm (parts per million) by weight, and more preferably from 500 to 2000 ppm by weight, based on the total weight of siloxane-copolymer containing alkenyl groups and organopolysiloxane (4) employed. Although  
30 the use of acidic equilibration catalysts is possible, it is not preferred.

The equilibration which is carried out, if appropriate, is preferably carried out at 100°C to 150°C

under the pressure of the surrounding atmosphere, that is at about 1020 hPa (absolute). However, higher or lower pressures can also be used if desired. The equilibration is preferably carried out in from 5 to 20 percent by weight, of a water-immiscible solvent, such as toluene, based on the total weight of the particular siloxane copolymer containing alkenyl groups and the organopolysiloxane (4) employed. The catalyst can be rendered inactive before working up of the mixture obtained during equilibration.

The process of this invention can be carried out batchwise, semi-continuously or continuously.

Like the organopolysiloxanes containing Si-bonded vinyl groups, the siloxane copolymers of this invention containing alkenyl groups can be crosslinked with organopolysiloxanes containing Si-bonded hydrogen in the presence of hydrosilylation catalysts. The siloxane copolymers of this invention containing alkenyl groups can also be crosslinked with organic polymers containing mercapto groups.

The siloxane copolymers of this invention containing alkenyl groups are used in compositions which contain

(A) a siloxane copolymer which contains alkenyl groups and preferably contains units of formula (I), (II) and, optionally, at least one of the units of the formulas (III), (IV) or (V), preferably units of the formula (I'), (II') and (III'),

(B) an organopolysiloxane containing Si-bonded hydrogen atoms; and

(C) a catalyst which promotes the addition of Si-bonded hydrogen to an aliphatic double bond.

Organopolysiloxanes of formula (VI), preferably those of the formula



in which R is the same as above; d is 0 or 1; o is 0 or an integer of from 1 to 1000; and q is 0 or an integer from 1 to 50, preferably from 5 to 50, are preferably used as component (B).

The catalysts (3) mentioned above are preferably used as component (C).

The compositions can also contain other additives, such as (D) agents which delay the addition of Si-bonded hydrogen to an aliphatic double bond at room temperature. Such inhibitors are described, for example, in U.S. Patent No. 3,933,880. Examples of these are acetylenically unsaturated alcohols, such as 3-methyl-1-butyn-3-ol, 1-ethynylcyclohexan-1-ol, 3,5-dimethyl-1-hexyn-3-ol, 3-methyl-1-pentyn-3-ol and other similar compounds.

The compositions containing the siloxane copolymers of this invention are used in the preparation of coatings which repel tacky substances.

The compositions containing the siloxane copolymers of this invention are preferably crosslinked by ultraviolet light, ultraviolet light having wavelengths in the range of from 200 to 400 nm being preferred, and/or by heat, in which temperatures of from 20°C to 100°C are preferred. The ultraviolet light can be generated, for example, in xenon lamps or low pressure mercury, medium pressure mercury or high pressure mercury lamps. Light with a wavelength of from 400 to 600 nm, that is to say so-called "halogen light", is also suitable for crosslinking by means of light. The compositions containing the siloxane copolymers of this invention can be crosslinked by light in the visible range if commercially available photosensitizers are also used.

Energy sources for crosslinking the compositions containing the siloxane copolymers of this invention by means of heat are furnaces, heating channels, heated rollers, heated plates or heat rays of the infrared range.

5        Examples of substrates onto which the coatings of this invention can be applied are those of paper, wood, cork, plastic films, such as, polyethylene films or polypropylene films, ceramic objects, glass, including glass fibers, metals, paperboard, including that made of asbestos, and  
10        woven and nonwoven cloth of natural or synthetic organic fibers.

      The compositions containing the siloxane copolymers of this invention can be applied to the surfaces to be coated in any desired manner which is suitable and known in  
15        many instances for the production of coatings from liquid substances, for example by dipping, brushing, pouring, spraying, rolling on, printing, for example by means of an offset gravure covering device, or knife or doctor blade coating.

20        Example 1:

      About 2.7 mg of platinum in a solution of platinum tetrachloride in 1-octene are added to 127 g of 1,1,2,2-tetraallyloxyethane. The mixture is heated to 110°C and 78 g  
25        of an  $\alpha, \omega$ -dihydrogendimethylpolysiloxane having a viscosity of  $3.7 \text{ mm}^2 \times \text{s}^{-1}$  at 25°C and containing 0.32 percent by weight of Si-bonded hydrogen are added dropwise to this mixture at 110°C under a nitrogen atmosphere, with stirring. After the mixture has been stirred at 110°C for about 3  
30        hours, 98 percent of the Si-bonded hydrogen atoms of the  $\alpha, \omega$ -dihydrogendimethylpolysiloxane have reacted. All the volatile constituents are then removed by distillation at 120°C under  $10^{-3}$  hPa (absolute). A clear yellowish oil

having a viscosity of  $61 \text{ mm}^2 \times \text{s}^{-1}$  at  $25^\circ\text{C}$  and an iodine number (number which specifies how many g of iodine are bonded by 100 g of substance) of 111 is obtained. A ratio of dimethylsiloxane unit to allyloxy group of 1.75 can be seen for the dimethylpolysiloxane copolymer containing allyloxy groups from the  $^1\text{H}$ -NMR spectrum.

Example 2:

About 89 g of 1,1,2,2-tetraallyloxyethane are mixed with 5.4 mg of platinum in a solution of platinum tetrachloride in 1-octene and the mixture is heated to  $110^\circ\text{C}$ . About 581 g of an  $\alpha,\omega$ -dihydrogendimethylpolysiloxane having a chain length of 63 are added dropwise to this mixture at  $110^\circ\text{C}$  over a period of 30 minutes under a nitrogen atmosphere, with stirring. After the mixture has been stirred at  $110^\circ\text{C}$  for about 3 hours, 98 percent of the Si-bonded hydrogen atoms of the  $\alpha,\omega$ -dihydrogendimethylpolysiloxane have reacted. All the volatile constituents are then removed by distillation at  $120^\circ\text{C}$  under  $10^{-3}$  hPa. A dimethylpolysiloxane copolymer which contains allyloxy groups and has a viscosity of  $380 \text{ mm}^2 \times \text{s}^{-1}$  at  $25^\circ\text{C}$  and iodine number of 19.6 is obtained. A ratio of dimethylsiloxane unit to allyloxy group of 17 for the siloxane copolymer can be seen from the  $^1\text{H}$ -NMR spectrum.

Example 3:

About 127 g of 1,1,2,2-tetraallyloxyethane are mixed with 10.8 mg of platinum in a solution of platinum tetrachloride in 1-octene and the mixture is heated to  $110^\circ\text{C}$ . About 345 g of a copolymer containing methylhydrogen-siloxane, dimethylsiloxane and trimethylsiloxane units which has a viscosity of  $85 \text{ mm}^2 \times \text{s}^{-1}$  at  $25^\circ\text{C}$  and contains 0.058 percent by weight of Si-bonded hydrogen and an average of 3.2 Si-bonded hydrogen atoms per molecule are added dropwise to this mixture at  $110^\circ\text{C}$  under a nitrogen atmosphere, with stirring.

After the mixture has been stirred at 110°C for about 22 hours, 96 percent of the Si-bonded hydrogen atoms of the copolymer have reacted. All the volatile constituents are then removed by distillation at 120°C under  $10^{-3}$  hPa (absolute). After filtration, 320 g of a clear yellow oil having a viscosity of  $387 \text{ mm}^2 \times \text{s}^{-1}$  at 25°C and an iodine number of 24 are obtained. The siloxane copolymer thus obtained is non-crosslinked and is soluble in toluene to give a clear solution.

10 Example 4:

About 48 g of pentaerythritol-triallyl ether (obtainable from Shell; with an iodine number of 281) are mixed with 2.2 mg of platinum in a solution of platinum tetrachloride in 1-octene and the mixture is heated to 105°C. About 435 g of an  $\alpha, \omega$ -dihydrogendimethylpolysiloxane which has a viscosity of  $56 \text{ mm}^2 \times \text{s}^{-1}$  at 25°C and contains 0.046 percent by weight of Si-bonded hydrogen are added dropwise to this mixture. After the mixture has been stirred for about 7 hours, 98 percent of the Si-bonded hydrogen atoms of the  $\alpha, \omega$ -dihydrogendimethylpolysiloxane have reacted. The volatile constituents are then removed by distillation at 120°C under  $10^{-3}$  hPa (absolute). After filtration, 380 g of a clear liquid having a viscosity of  $810 \text{ mm}^2 \times \text{s}^{-1}$  at 25°C and an iodine number of 11.0 are obtained. A ratio of dimethylsiloxane unit to allyloxy group of 28.2 for the siloxane copolymer containing allyloxy groups can be seen from the  $^1\text{H-NMR}$  spectrum.

Example 5:

About 40.5 g of tetrakis(1-methyl-2-propenyloxy)silane, prepared by transesterification of tetramethoxysilane with sec-butanol,

are mixed with 27 mg of platinum in a solution of platinum tetrachloride in 1-octene and the mixture is heated to 105°C. About 291 g of an  $\alpha,\omega$ -dihydrogendimethylpolysiloxane having a chain length of 63 are added dropwise to this mixture at  
5 105°C, while stirring. After the mixture has been stirred at 105°C for about 5 hours, 95.5 percent of the Si-bonded hydrogen atoms of the  $\alpha,\omega$ -dihydrogendimethylpolysiloxane have reacted. The volatile constituents are then removed by distillation at 120°C under  $10^{-3}$  hPa (absolute). About 254 g  
10 of a clear product having a viscosity of  $3860 \text{ mm}^2 \times \text{s}^{-1}$  at 25°C and an iodine number of 15 are obtained. A ratio of dimethylsiloxane unit to 1-methyl-2-propenyloxy group of 55 for the dimethylpolysiloxane copolymer containing 1-methyl-2-propenyloxy groups can be seen from the  $^1\text{H-NMR}$  spectrum.

15 Example 6:

About 25.9 g of the product from Example 2 (20 mmol of allyloxy groups) are mixed with 34 mg of a 7 percent solution of platinum tetrachloride in 1-octene. About 1.2 g of a copolymer containing methylhydrogensiloxane and  
20 trimethylsiloxane units having a viscosity of  $20 \text{ mm}^2 \times \text{s}^{-1}$  (20 mmol of Si-bonded hydrogen) are added to the mixture. The mixture is then brushed onto paper at a thickness of about 2  $\mu\text{m}$ . It hardens at 25°C in less than 1 minute to give a non-tacky coating.

25 Example 7:

(a) About 395 g of an industrial mixture of pentaerythritol-di-, pentaerythritol-tri- and pentaerythritol-tetraallyl ether (corresponding to 2.0 mol of OH groups) are acylated with 250 g of isopropenyl acetate and  
30 20 drops of concentrated  $\text{H}_2\text{SO}_4$  under reflux for 4 hours. Acetone is continuously distilled off over the top and the residue is subjected to fractional distillation in vacuo. About 412 g of a clear product which has an iodine number of 250 and, according to the  $^1\text{H-NMR}$  spectrum, is free from  
35 methylol groups are obtained.

(b) About 67.1 g (corresponding to 0.66 mol of C=C) of the acylated allyl ether mixture, the preparation of which is described in (a) above, are mixed with 2 mg of platinum in a solution of platinum tetrachloride in 1-octene and the mixture is heated to 110°C. About 384.6 g of an  $\alpha,\omega$ -dihydrogendimethylpolysiloxane having a chain length of 52 are added dropwise to this mixture at 110°C under a nitrogen atmosphere, with stirring. After the mixture has been stirred at 110°C for 5 hours, 98 percent of the Si-bonded hydrogen atoms of the  $\alpha,\omega$ -dihydrogendimethylpolysiloxane have reacted. All the volatile constituents are then removed by distillation at 140°C under 10<sup>-3</sup> hPa (absolute). About 380 g of a clear yellow siloxane copolymer which has a viscosity of 330 mm<sup>2</sup> x s<sup>-1</sup> and contains allyloxy groups both on the chain end and along the chain (about 2120 g of the siloxane copolymer contain 1 mol of allyloxy groups) are obtained.

Example 8:

About 21.2 g of the product from Example 7 (10 mmol of allyloxy groups) are mixed with 75 mg of 3-methyl-1-butyne-3-ol, 1.2 g of a copolymer containing methylhydrogensiloxane and trimethylsiloxane units having a viscosity of 20 mm<sup>2</sup> x s<sup>-1</sup> at 25°C (20 mmol of Si-bonded hydrogen) and 240 mg of a solution of platinum tetrachloride in isopropanol which contains 1 percent of platinum, calculated as the element. The ready-to-use mixture containing inhibitor contains 100 ppm by weight of platinum, calculated as the element, and is processible at 25°C in a closed vessel over 8 hours. The mixture is applied by means of a glass rod to coated kraft paper in a thickness of about 2  $\mu$ m. During a residence time of 5 seconds in a circulating air oven at 80°C, the coating hardens to a non-tacky, rubbery covering which exhibits no "rub-off" and repels adhesive labels coated with acrylate adhesive.

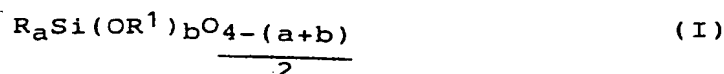


THE EMBODIMENTS OF THE INVENTION IN WHICH AN EXCLUSIVE  
PROPERTY OR PRIVILEGE IS CLAIMED ARE DEFINED AS FOLLOWS:

What is claimed is:

1. A siloxane copolymer having alkenyl groups and contains

(a) siloxane units of the formula

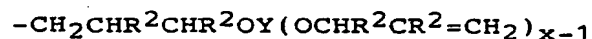


in which R is selected from the group consisting of hydrocarbon radicals having from 1 to 18 carbon atom(s) per radical and halogenated hydrocarbon radicals having from 1 to 18 carbon atom(s) per radical, R<sup>1</sup> is an alkyl radical having from 1 to 4 carbon atom(s) per radical which can be substituted by an ether oxygen atom; a is 0, 1, 2 or 3; b is 0, 1, 2 or 3; and the sum of a+b is not greater than 3;

(b) at least one siloxane unit per molecule of the formula



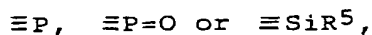
in which R is the same as above, c is 0, 1 or 2, G is a radical of the formula



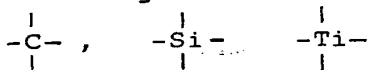
in which R<sup>2</sup> is selected from the group consisting of a hydrogen atom and a methyl radical; Y is a trivalent, tetravalent, pentavalent or hexavalent hydrocarbon radical which has from 2 to 20 carbon atoms per radical which can be substituted by groups of the formula -OH; -OR<sup>3</sup>; -OSiR<sup>4</sup><sub>3</sub>; -OCR<sup>3</sup>; or -X; or can be

O

interrupted by at least one oxygen atom or sulfur atom or one carbonyl group, or Y represents a trivalent radical of the formula

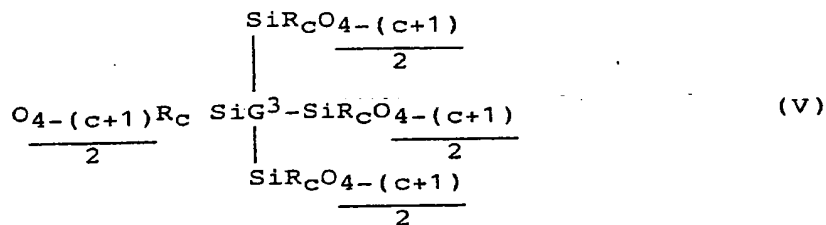
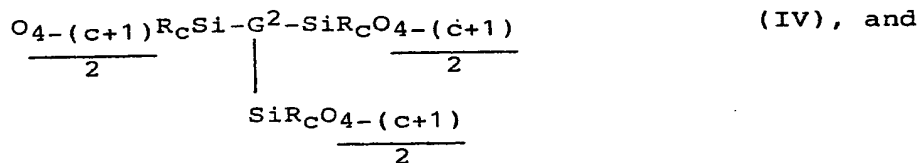
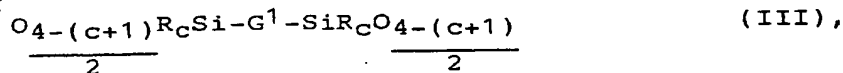


in which  $R^3$  is an alkyl radical having from 1 to 6 carbon atom(s) per radical,  $R^4$  is selected from the group consisting of a methyl, ethyl, isopropyl, tert-butyl or phenyl radical, X is a halogen atom and  $R^5$  is a monovalent hydrocarbon radical having from 1 to 8 carbon atoms (s) per radical, or Y represents a tetravalent element selected from the group consisting of

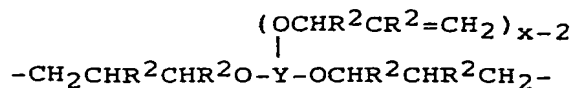


and x is 3, 4, 5 or 6, and optionally

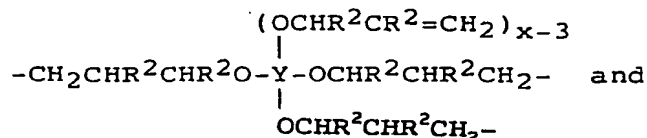
(c) at least one unit per molecule selected from the group consisting of units of the formulas



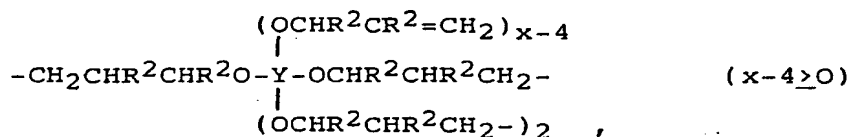
in which R and c are the same as above,  $G^1$  is a radical of the formula



G<sup>2</sup> is a radical of the formula



G<sup>3</sup> is a radical of the formula



in which R<sup>2</sup>, Y and x are the same as above.

2. The siloxane copolymer of claim 1, which contains siloxane units of formula (I), at least one siloxane unit of formula (II) per molecule and at least one unit selected from the group consisting of units of the formulas (III), (IV) and (V) per molecule.

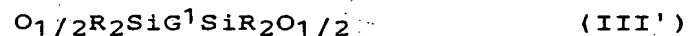
3. The siloxane copolymer of claim 1, which contains (a) siloxane units of the formula



(b) at least two siloxane units of the formula per molecule



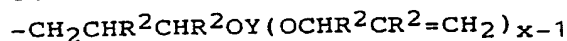
and (c) at least one unit of the formula



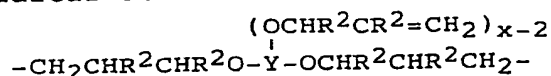
per molecule

in which R is selected from the group consisting of hydrocarbon radicals having from 1 to 18 carbon atom(s) per radical and halogenated hydrocarbon radicals having from 1 to 18 carbon atom(s) per radical,

G is a radical of the formula



G<sup>1</sup> is a radical of the formula

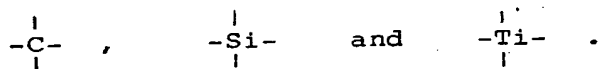


in which R<sup>2</sup> is selected from the group consisting of a hydrogen atom and a methyl radical, x is 3, 4, 5 or 6 and Y is a trivalent, tetravalent, pentavalent or hexavalent hydrocarbon radical which has 2 to 20 carbon atoms per radical which can be substituted by groups of the formula -OH, -OR<sup>3</sup>, -OSiR<sup>4</sup><sub>3</sub>, -OCR<sup>3</sup>, or -X, or can be interrupted by at

least one oxygen atom or sulfur atom or one carbonyl group, or Y represents a trivalent radical of the formula



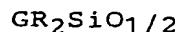
R<sup>3</sup> is an alkyl radical having from 1 to 6 carbon atom(s) per radical, R<sup>4</sup> is selected from the group consisting of a methyl, ethyl, isopropyl, tert-butyl and phenyl radical, X is a halogen atom and R<sup>5</sup> a monovalent hydrocarbon radical having from 1 to 8 carbon atom (s) per radical, or Y represents a tetravalent element selected from the group consisting of



4. The siloxane copolymer of claim 2, which contains (a) siloxane units of formula

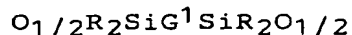


(b) at least two siloxane units of the formula per molecule



(II')

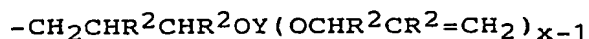
and (c) at least one unit of the formula



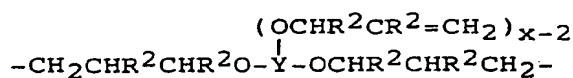
(III') per molecule

in which R is selected from the group consisting of hydrocarbon radicals having from 1 to 18 carbon atom(s) per radical and halogenated hydrocarbon radicals having from 1 to 18 carbon atom(s) per radical,

G is a radical of the formula



G<sup>1</sup> is a radical of the formula



in which R<sup>2</sup> is selected from the group consisting of a hydrogen atom and a methyl radical, x is 3, 4, 5 or 6 and Y is a trivalent, tetravalent, penta-valent or hexavalent hydrocarbon radical which has 2 to 20 carbon atoms per radical which can be substituted by groups of the formula -OH, -OR<sup>3</sup>, -OSiR<sup>4</sup><sub>3</sub>, -OCR<sup>3</sup>, or -X, or can be interrupted by at

least one oxygen atom or sulfur atom or one carbonyl group, or Y represents a trivalent radical of the formula



R<sup>3</sup> is an alkyl radical having from 1 to 6 carbon atom(s) per radical, R<sup>4</sup> is selected from the group consisting of a methyl, ethyl, isopropyl, tert-butyl and phenyl radical, X is a halogen atom and R<sup>5</sup> is a monovalent hydrocarbon radical having from 1 to 8 carbon atom (s) per radical, or Y represents a tetravalent element selected from the group consisting of



5. A process for preparing the siloxane copolymer of claim 1, which comprises reacting an organic compound (1) containing more than two aliphatic double bonds, of the general formula

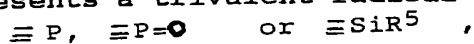


in which  $R^2$  is selected from the group consisting of a hydrogen atom and a methyl radical,  $x$  is 3, 4, 5 or 6 and  $Y$  is a trivalent, tetravalent, pentavalent or hexavalent hydrocarbon radical which has from 2 to 20 carbon atoms per radical and can be substituted by groups of the formula  $-OH$ ,  $-OR^3$ ,  $-OSiR^4_3$ ,  $-OCR^3$ , or  $-X$ , or can be interrupted by at

O

least one oxygen atom or sulfur atom or one carbonyl group,

or  $Y$  represents a trivalent radical of the formula



in which  $R^3$  is an alkyl radical having from 1 to 6 carbon atom(s) per radical,  $R^4$  is selected from the group consisting of a methyl, ethyl, isopropyl, tert-butyl and phenyl radical,  $X$  is a halogen atom and  $R^5$  is a monovalent hydrocarbon radical having from 1 to 8 carbon atom (s) per radical, or  $Y$  represents a tetravalent element selected from the group consisting of



with an organopolysiloxane (2) containing at least one Si-bonded hydrogen atom per molecule in the presence of a catalyst (3) which promotes the addition of Si-bonded hydrogen to an aliphatic double bond, in which the ratio of the aliphatic double bond in the organic compound (1) to the Si-bonded hydrogen in the organopolysiloxane (2) is such that siloxane copolymers are formed which contain alkenyl groups having an average of more than two alkenyl groups of the formula  $-OCHR^2CR^2=CH_2$ , in which  $R^2$  is the same as above.

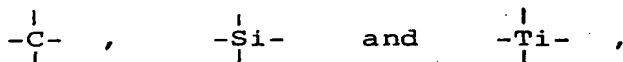
6. A process for preparing the siloxane copolymer of claim 2, which comprises reacting an organic compound (1) containing more than two aliphatic double bonds of the general formula



in which  $R^2$  is selected from the group consisting of a hydrogen atom and a methyl radical,  $x$  is 3, 4, 5 or 6 and  $Y$  is a trivalent, tetravalent, pentavalent or hexavalent hydrocarbon radical which has from 2 to 20 carbon atoms per radical and can be substituted by groups of the formula  $-OH$ ,  $-OR^3$ ,  $-OSiR^4_3$ ,  $-O\overset{O}{\overset{||}{C}}R^3$ , or  $-X$ , or can be interrupted by at least one oxygen atom or sulfur atom or one carbonyl group, or  $Y$  represents a trivalent radical of the formula

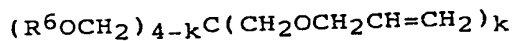


in which  $R^3$  is an alkyl radical having from 1 to 6 carbon atom(s) per radical,  $R^4$  is selected from the group consisting of a methyl, ethyl, isopropyl, tert-butyl and phenyl radical,  $X$  is a halogen atom and  $R^5$  is a monovalent hydrocarbon radical having from 1 to 8 carbon atom (s) per radical, or  $Y$  represents a tetravalent element selected from the group consisting of



with an organopolysiloxane (2) containing at least one Si-bonded hydrogen atom per molecule in the presence of a catalyst (3) which promotes the addition of Si-bonded hydrogen to an aliphatic double bond, in which the ratio of the aliphatic double bond in the organic compound (1) to the Si-bonded hydrogen in the organopolysiloxane (2) is such that siloxane copolymers are formed which contain alkenyl groups having an average of more than two alkenyl groups of the formula  $-OCHR^2CR^2=CH_2$ , in which  $R^2$  is the same as above.

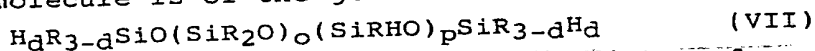
7. The process of claim 5, wherein the organic compound (1) is selected from the group consisting of tetraallyloxyethane and a compound of the formula



in which  $R^6$  is selected from the group consisting of hydrogen

and a radical of the formula  $CH_3C-\overset{\overset{O}{\parallel}}{\quad}$  and  $k$  is an average of from 2.5 to 3.5.

8. The process of claim 5, wherein the organopolysiloxane (2) having at least one Si-bonded hydrogen atom per molecule is of the general formula



in which  $R$  is selected from the group consisting of hydrocarbon radicals having from 1 to 18 carbon atom(s) per radical and halogenated hydrocarbon radicals having from 1 to 18 carbon atom(s) per radical;  $d$  is 0 or 1;  $o$  is 0 or an integer of from 1 to 1000; and  $p$  is 0 or an integer of from 1 to 6.

9. The process of claim 5, wherein the resulting siloxane copolymer containing alkenyl groups is equilibrated with an organopolysiloxane (4) selected from the group consisting of linear organopolysiloxanes containing terminal triorganosiloxy groups, linear organopolysiloxanes containing terminal hydroxyl groups, cyclic organopolysiloxanes and copolymers of diorganosiloxane and monoorganosiloxane units.

10. A composition comprising (A) the siloxane copolymer containing alkenyl groups of claim 1; (B) an organopolysiloxane containing Si-bonded hydrogen atoms; and (C) a catalyst which promotes the addition of Si-bonded hydrogen to an aliphatic double bond.

11. A composition comprising (A) the siloxane copolymer containing alkenyl groups of claim 2; (B) an organopolysiloxane containing Si-bonded hydrogen atoms; and (C) a catalyst which promotes the addition of Si-bonded hydrogen to an aliphatic double bond.



12. A composition comprising (A) the siloxane copolymer containing alkenyl groups of claim 3; (B) an organopolysiloxane containing Si-bonded hydrogen atoms; and (C) a catalyst which promotes the addition of Si-bonded hydrogen to an aliphatic double bond.

13. A coating composition which repels tacky substances which comprises applying the composition of claim 10 to a substrate.

**SUBSTITUTE**  
***REMPLACEMENT***

**SECTION is not Present**  
***Cette Section est Absente***

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☒ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**